

JUN 29 1931

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

58. Band, 1. Heft

(Mit 8 Textfiguren)

(Ausgegeben im Mai 1931)



Leipzig 1931

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Monatsh. Chem.

INHALT

	Seite
Pauer F. , Beiträge zur Darstellung von Azetalen.	1
Müller A. und Feld E. , Über die thermische Zersetzung des salzsauren 1, 6-Diamino- <i>n</i> -hexans.	12
Müller A. und Feld E. , Synthese der γ -Amino- <i>n</i> -kapronsäure und des α' -Äthyl- α -pyrrolidons.	22
Hölzl F. , Hexazyankobaltisäure und Methylalkohol. (Mit 6 Textfiguren.)	29
Rollett A. , Über den Verlauf der Veresterung mit Mischanhydriden und Anhydridgemischen I.	47
Lieb H. und Mladenović M. , Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz. (II. Mitteilung.)	59
Mladenović M. und Lieb H. , Eine neue Harzsäure aus Manila-Elemiharz. (I. Mitteilung.)	69
Kohn M. und Fink S. , Über Dichlorphenole, Trichlorphenole und ihre Bromierungsprodukte. (XXXVI. Mitteilung über Bromphenole.) (Mit 1 Textfigur.)	73
Kohn M. und Steiner L. , Über gebromte Hydrochinon- und Toluhydrochinonäther. (XXXVII. Mitteilung über Bromphenole.)	92
Kohn M. , Entbromung durch Benzol und Aluminiumchlorid. (Mit 1 Textfigur.)	108

Folgende Abhandlung ist eingelangt:

Rollett A., Über das β -Amyrin aus Manila-Elemiharz V, (Über Harze und Harzsubstanzen VIII.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Beiträge zur Darstellung von Azetalen

Von

FRANZ PAUER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1931)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. ANTON KAILAN begonnene Messungen über die Bildungsgeschwindigkeit von Azetalen wurden, noch bevor sie zu einem abschließenden Ergebnis geführt hatten, aus äußeren Gründen im Jahre 1924 abgebrochen. Nachstehend werden daher nur die Abänderungen mitgeteilt, die sich bei der Darstellung einiger Azetale nach CLAISEN¹ mit Hilfe der Formimidoäther und der letzteren aus Alkoholen und wasserfreier Blausäure nach PINNER² als zweckmäßig erwiesen haben.

I. Darstellung von wasserfreier Blausäure.

Die bei den Arbeiten verwendete wasserfreie Blausäure wurde zuerst nach der Methode von GATTERMANN³ dargestellt. Die geringe Ausbeute und die ständigen Schwierigkeiten, die sich dabei ergaben, nötigten jedoch zu Abänderungen. Da sich nach der angewandten Methode das Ausgangsmaterial leicht und ohne Schwierigkeiten nahezu theoretisch (95% bzw. 80 bis 85% bei KCN „purum“ bzw. „venale“) ausnützen und noch andere Vorteile erzielen lassen, wird sie nachstehend beschrieben:

Ein Rundkolben von etwa 4 cm Halsweite aus Jenaer oder böhmischem Hartglas von ungefähr 1½–2 l Inhalt wird mit 100 g Kaliumcyanid in erbsengroßen Stücken beschickt. In die vier Bohrungen des den Kolben verschließenden Gummistopfens werden eingesetzt: ein U-förmig gebogenes, mit Quecksilber gefülltes Glasrohr als Manometer, das ebenso wie ein auch als Steigrohr dienendes und daher erst etwa 40 cm oberhalb des Rundkolbenstopfens nach abwärts gebogenes Gasableitungsrohr von ungefähr 1 cm Durchmesser dicht unter dem Gummistopfen endet; weiters ein Tropftrichter mit ausgezogener Spitze, durch die man langsam 200 bis 300 g 1 : 1 verdünnte Schwefelsäure in den Kolben tropfen läßt; schließlich ein Glasrohr, in das ein Thermometer eingeschoben ist. Ersteres endet 3–4 cm über dem Boden des Kolbens mit einer — um Verstopfungen

¹ Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 1010.

² Ber. D. ch. G. 16, 1883, S. 354.

³ Liebigs Ann. 357, 1907, S. 313.

INHALT

	Seite
Pauer F., Beiträge zur Darstellung von Azetalen.	1
Müller A. und Feld E., Über die thermische Zersetzung des salzsauren 1, 6-Diamino- n-hexans.	12
Müller A. und Feld E., Synthese der γ -Amino-n-kapronsäure und des α' -Äthyl- α -pyrrolidons.	22
Hölzl F., Hexazyankobaltisäure und Methylalkohol. (Mit 6 Textfiguren.)	29
Rollett A., Über den Verlauf der Veresterung mit Mischanhydriden und Anhydrid- gemischen I.	47
Lieb H. und Mladenović M., Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz. (II. Mitteilung.)	59
Mladenović M. und Lieb H., Eine neue Harzsäure aus Manila-Elemiharz. (I. Mitteilung.)	69
Kohn M. und Fink S., Über Dichlorphenole, Trichlorphenole und ihre Bromierungs- produkte. (XXXVI. Mitteilung über Bromphenole.) (Mit 1 Textfigur.)	73
Kohn M. und Steiner L., Über gebromte Hydrochinon- und Toluhydrochinonäther. (XXXVII. Mitteilung über Bromphenole.)	92
Kohn M., Entbromung durch Benzol und Aluminiumchlorid. (Mit 1 Textfigur.)	108

Folgende Abhandlung ist eingelangt:

Rollett A., Über das β -Amyrin aus Manila-Elemiharz V. (Über Harze und Harzsubstanzen VIII.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Beiträge zur Darstellung von Azetalen

Von

FRANZ PAUER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1931)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. ANTON KAILAN begonnene Messungen über die Bildungsgeschwindigkeit von Azetalen wurden, noch bevor sie zu einem abschließenden Ergebnis geführt hatten, aus äußeren Gründen im Jahre 1924 abgebrochen. Nachstehend werden daher nur die Abänderungen mitgeteilt, die sich bei der Darstellung einiger Azetale nach CLAISEN¹ mit Hilfe der Formimidoäther und der letzteren aus Alkoholen und wasserfreier Blausäure nach PINNER² als zweckmäßig erwiesen haben.

I. Darstellung von wasserfreier Blausäure.

Die bei den Arbeiten verwendete wasserfreie Blausäure wurde zuerst nach der Methode von GATTERMANN³ dargestellt. Die geringe Ausbeute und die ständigen Schwierigkeiten, die sich dabei ergaben, nötigten jedoch zu Abänderungen. Da sich nach der angewandten Methode das Ausgangsmaterial leicht und ohne Schwierigkeiten nahezu theoretisch (95% bzw. 80 bis 85% bei KCN „purum“ bzw. „venale“) ausnützen und noch andere Vorteile erzielen lassen, wird sie nachstehend beschrieben:

Ein Rundkolben von etwa 4 cm Halsweite aus Jenaer oder böhmischen Hartglas von ungefähr 1½–2 l Inhalt wird mit 100 g Kaliumcyanid in erbsengroßen Stücken beschickt. In die vier Bohrungen des den Kolben verschließenden Gummistopfens werden eingesetzt: ein U-förmig gebogenes, mit Quecksilber gefülltes Glasrohr als Manometer, das ebenso wie ein auch als Steigrohr dienendes und daher erst etwa 40 cm oberhalb des Rundkolbenstopfens nach abwärts gebogenes Gasableitungsrohr von ungefähr 1 cm Durchmesser dicht unter dem Gummistopfen endet; weiters ein Tropftrichter mit ausgezogener Spitze, durch die man langsam 200 bis 300 g 1 : 1 verdünnte Schwefelsäure in den Kolben tropfen läßt; schließlich ein Glasrohr, in das ein Thermometer eingeschoben ist. Ersteres endet 3–4 cm über dem Boden des Kolbens mit einer — um Verstopfungen

¹ Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 1010.

² Ber. D. ch. G. 16, 1883, S. 354.

³ Liebigs Ann. 357, 1907, S. 313.

zu vermeiden — nicht allzu feinen Kapillare und wird von Kohlensäure durchströmt, da so die Blausäure schon bei etwa 70° rasch ausgetrieben wird.

Getrocknet wird diese in einer 50—60 cm langen, 4—5 cm weiten Röhre aus Jenaer Glas, die mit Chlorkalzium (gekörnt oder in erbsengroßen Stücken) beschickt ist. Zweckmäßig schiebt man in das Trockenrohr noch eine 10—15 cm lange Schicht von Phosphorpentoxyd. Zuletzt kommt Glaswolle. Das mit einfach durchbohrtem Gummistopfen verschlossene Rohr liegt, um Kondensation der Blausäure zu vermeiden, in einem Luftbade von ca. 50°.

Das so getrocknete Gas wird in einem Schlangenkühler und zwei durch eine Kältemischung gut gekühlten Vorlagen kondensiert. Der Schlangenkühler besteht aus einem gewundenen, in einer abgesprengten, mit Eis beschickten Flasche befindlichen Glasrohr von 2—3 cm Durchmesser. Als Vorlagen dienen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen versehene Jenaer Erlenmayer-Kolben. Die zweite Vorlage ist über ein Chlorkalziumrohr mit einer verkehrt geschalteten leeren Waschflasche verbunden, letztere über einen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Blasenähler mit einem Giftbrenner. Nichtkondensierte Blausäure wird darin sofort mit intensiv roter Flamme verbrannt.

Bei 100 g Kaliumzyanid — mehr auf einmal zur Reaktion zu bringen, ist nicht empfehlenswert — beträgt die Arbeitsdauer 2—3 Stunden. Statt Kaliumzyanid kann man übrigens auch Ferrozyankalium verwenden. Vor Beginn der Entwicklung ist stets zu prüfen, ob alles dicht schließt. Mit einiger Übung kann man leicht täglich 200—300 g Kaliumzyanid verarbeiten.

Man soll, wenn möglich, im Freien bei Temperaturen unter 20° und bei Regenwetter arbeiten.

Die wasserfreie Säure ist lange Zeit haltbar, wenn man ihr einige Stückchen gekörntes Chlorkalzium zusetzt und das Gefäß in einem Exsikkator über Chlorkalzium aufbewahrt. Sie bleibt wasserhell und klar, Braunfärbung oder Abscheidung von Flocken konnte selbst nach einem Jahre nicht beobachtet werden, ebenso wenig eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit.

II. Darstellung des Formimidoäthyläthers.

Einfacher und gefahrloser als nach PINNER⁴ läßt sich das salzsaure Salz des Formimidoäthers wie folgt darstellen:

Man versetzt die erforderliche Menge absoluten Alkohols⁵ mit dem

⁴ Ber. D. ch. G. 16, 1883, S. 354.

⁵ Er wurde durch mehrstündiges Kochen über Ätzkalk hergestellt. Vgl. A. KAILAN, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 925, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 829. Als relative Dichte des lufthaltigen Alkohols wurde $d_{40}^{25} = 0.78512 = 99.98\%$ Gewicht gefunden, wenn man für lufthaltigen Äthylalkohol nach Circular of the Bureau of Standards No. 19,

vier-
unter
säureg
bringt
anordn
90% ig
wie sc
Wärme
werden

Blausä
über N
durch
Druck
ergabe

0.1400
0.1523
0.1235

und
gering
stehen
Analy
mit d
den A
besse

Alkali
wende
äther
Wand
scheid

Washi
15° wa
1888,
für 1
JAHN,
 $d_{40}^{17.50}$

vier- bis fünffachen Volumen trockenen, alkoholfreien Äthers und leitet unter Eiskühlung über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas bis zur Erreichung der gewünschten Konzentration ein. Hierauf bringt man die Mischung in die Vorlage der oben beschriebenen Versuchsanordnung und entwickelt die Blausäure aus der unter der Annahme einer 90%igen Ausbeute berechneten Menge Kaliumcyanid. Ohne Äther würde, wie schon CLAISEN fand, die Reaktion unter Aufschäumen und beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich gehen, was wegen Explosionsgefahr vermieden werden muß.

Die Vorlage wird wiederholt leicht geschüttelt, wobei die zutropfende Blausäure sich sofort umsetzt. Das Reaktionsprodukt läßt man am besten über Nacht an einem kühlen Orte stehen. Ein Überschuß an Blausäure wird durch Absaugen mit einer Wasserstrahlpumpe entfernt, wobei man zwischen Druckflasche und Exsikkator ein Chlorkalziumrohr einschaltet.

Die Analysen eines nach obiger Methode hergestellten Produktes ergaben:

0.1400 g Substanz gaben 0.1598 g CO_2 , 0.0920 g H_2O

0.1523 g „ „ 0.2053 g AgCl

0.1235 g „ „ 14.5 cm³ N (18.5°, 744.4 mm).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{ONCl}$. Ber.: C 32.87, H 7.36, N 12.79, Cl 32.38%.

Gef.: C 31.13, H 7.35, N 13.35, Cl 33.35%.

PINNER fand C 30.76, H 7.26, Cl 33.75%.

Das Salz ist, wie schon A. PINNER angibt, leicht zersetzlich und demzufolge sehr schwer zu reinigen. Es finden sich immer geringe Mengen Ammoniumchlorid vor, die bei der Zersetzung entstehen und sich daher nicht völlig entfernen lassen. Die bei der Analyse erhaltenen Werte stimmen deshalb, wie auch PINNER fand, mit den berechneten nicht gut überein.

Die Gewinnung des freien Formimidoäthyläthers ist nach den Angaben im Schrifttum mit großen Verlusten verbunden. In besserer Ausbeute erhält man ihn wie folgt:

Man versetzt das Salz mit einer auf 0° abgekühlten 30- bis 33%igen Alkalikarbonatlösung — während PINNER konzentrierteste Kalilauge verwendete — und läßt etwa 10 Minuten in Eis stehen. Der freie Formimidoäther scheidet sich dabei als Öl ab. Sobald sich beim Schütteln an den Wandungen des Kolbens dichte Schlieren gebildet haben, ist diese Abscheidung vollständig. Man schüttelt dann zwei- bis dreimal mit Äther von

Washington 1913, $d_{40}^{25} = 0.78506$ annimmt. Der Brechungsexponent bei 15° war $n_D = 1.36038$, M. R. = 12.82 (ber. 12.96). KETTELER, Wied. Ann. 33, 1888, S. 508, findet für Äthylalkohol mit $d_{40}^{20} = 0.7899$ (entspr. 99.8% Gew.) für 19.8° $n_D = 1.36175$ oder red. auf 15° 1.36370; LANDOLDT und JAHN, Z. physikal. Chem. 10, 1892, S. 288, finden für Äthylalkohol mit $d_{40}^{17.5} = 0.8020$ (entspr. 96.5% Gew.) $n_D = 1.3619$ oder red. auf 15° 1.3629.

ungefähr 15 bis 20° aus, trocknet unter Eiskühlung über Kalziumchlorid oder entwässertem Natriumsulfat und gießt die ätherische Lösung ab. Nach dem Entfernen des Äthers auf dem Wasserbade bleibt ein braunes Öl zurück, das rektifiziert wird. Man erhält dann eine gelbliche, lange Zeit unzersetzt haltbare Flüssigkeit vom Siedepunkt 80—84° (PINNER gibt 80° an) von eigenartigem, die Schleimhaut reizendem Geruch. Arbeitet man mit Äther von weniger als 15—20° C, so läßt sich das Öl nur schwer ausschütteln. Es bleibt dann allzu lange in der wässrigen alkalischen Lösung und zersetzt sich.

0·1527 g Substanz gaben 0·2749 g CO₂, 0·1304 g H₂O

0·1732 g „ „ 29·2 cm³ N (18°, 748·5 mm).

C₃H₇ON. Ber.: C 49·28, H 9·68, N 19·17%.

Gef.: C 49·10, H 9·56, N 19·34%.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten deutet darauf hin, daß die obige Abweichung beim salzsauren Salz nur auf eine Verunreinigung des letzteren mit Ammoniumchlorid zurückzuführen ist. PINNER gibt für den nach seiner Vorschrift dargestellten Formimidoäther keine Analyse an.

Als Molarrefraktion (M. R.) findet man mit einem PULF-RICHSCHEM Refraktometer ($t = 16 - 16·2°$, $n_D = 1·36829$, $d_{40}^{25°} = 0·80406$, $d_{40}^{16·1°} = 0·81175$ *, M. R. = 20·27 (ber.: 20·37 †).

Mit Alkohol zerfällt, wie PINNER gezeigt hat, der salzsaure Formimidoäther schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorammon und Orthoameisensäureester (Kp. 144/46°). Letzterer wird daher leicht erhalten, wenn bei der Darstellung der Alkohol im Überschuß vorhanden ist.

0·1253 g Substanz gaben 0·2605 g CO₂, 0·1220 g H₂O.

C₇H₁₆O₃. Ber.: C 56·70, H 10·88%.

Gef.: C 56·70, H 10·89%.

PINNER fand C 55·66, H 11·12%.

* Dieser Wert wurde aus dem bei 25° gefundenen unter der Annahme berechnet, daß sich der Formimidoäther bei der Abkühlung von 25° auf 16·1° ebenso stark zusammenzieht wie Äthylalkohol von 93% Gew., für den nach Circular of the Bureau of Standards No. 19, S. 7 (Washington 1913) $d_{40}^{25°} = 0·80549$, $d_{40}^{16·1°} = 0·81318$ beträgt. Mit der bei 25° ermittelten relativen Dichte berechnet sich M. R. = 20·46.

† Nach EISENLOHR.

III. Darstellung von Äthylazetalen.

Vermischt man äquivalente Mengen von salzsaurem Formimidoäther und Alkohol oder von Orthoameisensäureester mit dem entsprechenden Aldehyd oder Keton und läßt, zuerst unter Eiskühlung und dann bei Zimmertemperatur, zusammen etwa vier bis fünf Tage stehen, so erhält man übereinstimmend mit den Angaben von L. CLAISEN⁸ das gewünschte Azetal ohne Bildung harziger Nebenprodukte fast rein und in einer Ausbeute von 85 bis 90%. Vom gebildeten Ammonchlorid läßt es sich leicht entweder durch Abfiltrieren oder durch Ausschütteln mit Äther — je nach Konsistenz und Beschaffenheit — trennen. Das erhaltene Produkt wird durch Destillation im Vakuum oder — wenn es niedrig siedet — bei gewöhnlichem Druck gereinigt.

In dieser Weise wurden drei Azetale dargestellt:

1. Azetaldehyddiäthylazetal. Kp. 102–104°.

0·1342 g Substanz gaben 0·3001 g CO₂, 0·1438 g H₂O.

C₆H₁₄O₂. Ber.: C 60·97, H 11·95%.

Gef.: C 60·99, H 11·99%.

2. Azetondiäthylazetal. Kp. 113–114°.

0·1535 g Substanz gaben 0·3582 g CO₂, 0·1674 g H₂O.

C₇H₁₆O₂. Ber.: C 63·59, H 12·20%.

Gef.: C 63·64, H 12·20%.

3. Benzaldehyddiäthylazetal. Kp. 217–221°.

0·1135 g Substanz gaben 0·3044 g CO₂, 0·0890 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber.: C 73·28, H 8·95%.

Gef.: C 73·15, H 8·77%.

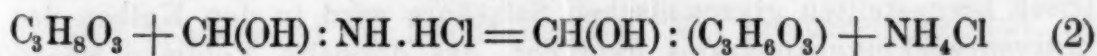
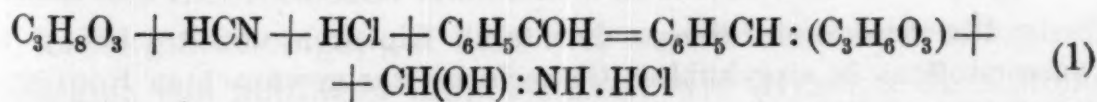
H. CLAISEN⁹ fand C 73·18, 73·37; H 8·88, 8·94%.

Bei $t = 15·2–15·3^{\circ}$ findet man $n_D = 1·48434$ und mit $d_{\frac{25^{\circ}}{40}} = 0·97875$ die Molarrefraktion 52·14¹⁰.

Ber.: 52·68.

IV. Darstellung des Benzaldehydglyzerinazetals.

Die Reaktion dürfte wie folgt vor sich gehen:

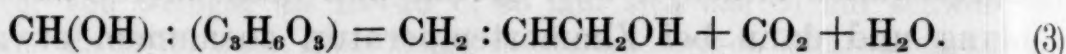


⁸ Ber. D. ch. G. 29, 1896, S. 1005 und 2931; 31, 1898, S. 1011.

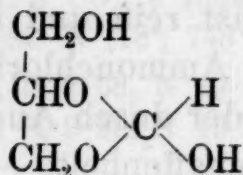
⁹ Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 1013.

¹⁰ Ermittelt unter der Annahme, daß das Benzaldehyddiäthylazetal den gleichen Ausdehnungskoeffizienten hat wie Äthylalkohol von 93% Gew., so daß sich aus $d_{\frac{25^{\circ}}{40}} = 0·97875$, $d_{\frac{15·25^{\circ}}{40}} = 0·98895$ berechnet. Mit der bei 25° gefundenen relativen Dichte findet man M. R. = 52·68.

Neben Benzaldehydglyzerinazetal und Chlorammon entsteht somit ein Monoglyzerindiester der Orthoameisensäure, der sich jedoch nicht destillieren läßt. Er spaltet leicht Kohlensäure ab und zerfällt in Wasser und Allylalkohol nach der Gleichung:



Es muß daher eine primäre Hydroxylgruppe des Glyzerins frei sein:



Der Allylalkohol ist an seinem stechenden Geruch sofort zu erkennen.

Wie aus den Gleichungen (1) und (2) ersichtlich ist, benötigt man für je ein Mol Blausäure, Salzsäure und Benzaldehyd 2 Mole Glyzerin.

Das Glyzerin wurde aus käuflichem von 28 bis 30° Baumé durch Destillation im Vakuum hergestellt. Als Dichte der bei 175° und 12 mm Druck übergegangenen Mittelfraktion wurde $d_{40}^{250} = 1.2590$ gefunden, in hinlänglicher Übereinstimmung mit dem Werte von L. W. BOSART und A. O. SNODDY¹¹ für 100%iges Glyzerin $d_{40}^{250} = 1.2580_2$. Der Brechungsexponent obiger Mittelfraktion betrug bei 14.6° $n_D = 1.47510$, daher die Molarrefraktion mit der aus den Messungen von BOSART und SNODDY ermittelten relativen Dichte $d_{40}^{14.60} = 1.2644$ M. R. = 20.50 (ber. 20.63).

Der Benzaldehyd (halogenfrei) wurde von der Österr. Heilmittelstelle bezogen und durch wiederholtes Fraktionieren im Vakuum im trockenen Kohlensäurestrom gereinigt. Die nach RIPPER¹² ausgeführte jodometrische Titration ergab einen Benzaldehydgehalt von 99.96%, die azidimetrische nur 0.03% Benzoesäure.

Bei 15° war der Brechungsexponent $n_D = 1.54525$, mit $d_{40}^{150} = 1.0847$ findet man daraus die Molarrefraktion 30.92 (ber. 30.94).

Die berechnete Menge der durch Einleiten von trockenem Chlorsauerstoffgas in eisgekühltes Glyzerin bis zur gewünschten Konzentration frisch hergestellten glyzerinischen Salzsäure wird in den Kolben des Blausäureentwicklungsapparates gebracht, das doppelte Volumen wasserfreien Äthers hinzugefügt (um den Reaktionsverlauf zu mäßigen) und sodann aus der nötigen Menge Kaliumzyanid die Blausäure entwickelt. Etwa eine

¹¹ Industrial and Engineering Chemistry 20, 1928, S. 1377.

¹² Monatsh. Chem. 21, 1900, S. 1079, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 109, 1900, S. 1079.

Stunde nach Beendigung der Destillation wird die berechnete Menge Benzaldehyd zugesetzt, der Kolben wieder angeschlossen und so, gut mit Eis gekühlt, mehrere Stunden, am besten über die Nacht, wenn man für entsprechende Kühlung sorgen kann, belassen. Danach wird er entfernt, gut verschlossen, durchgeschüttelt und über Kalziumchlorid oder konzentrierter Schwefelsäure unter der Glasglocke zwei Tage stehen gelassen¹³. Nach dieser Zeit ist der Benzaldehyd vollständig umgesetzt, und man hat nur eine flüssige Phase gegen zwei vorher, da das Gemisch in Äther gut löslich ist, und daneben noch Ammonchlorid, das sich beim Schütteln absetzt. Man entnimmt eine Probe, verdünnt mit Wasser und prüft auf Blausäure. Die Prüfung wird meist positiv sein, wenn man darauf geachtet hat, nicht pulverig zerfallenes Kaliumzyanid, sondern solches in harten Stücken zu verwenden. Ist das Reaktionsprodukt nicht dünnflüssig, so setzt man noch Äther hinzu, saugt mit der Wasserstrahlpumpe ab und wiederholt beides noch zwei- bis dreimal, bis der Überschuß der Blausäure völlig entfernt ist. Während des Absaugens waren zwischen der Exsikkatorglocke und der Manometerflasche zwei mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. mit einer Lösung von Ferrosulfat gefüllte Waschflaschen eingeschaltet. Nach dem Absaugen der zweiten Ätherpartie wurden beide Waschflaschen gut ausgewaschen und frisch gefüllt. Sobald der Äther zum drittenmal entfernt war, wurde in der zweiten Waschflasche auf Berlinerblau geprüft. Diese Prüfung fiel stets negativ aus.

Diese Methode der Reinigung ist allen anderen vorzuziehen, da sie ein völlig blausäurefreies Produkt liefert und viel sicherer und rascher zum Ziele führt. Das so gereinigte Produkt wird mit wasserfreiem Äther aufgenommen und von dem sich dabei glatt abscheidenden Ammonchlorid abfiltriert. Sodann wird der Äther abdestilliert und die Destillation im Vakuum (12 mm) fortgesetzt. Bei 34–35° steigen weiße Dämpfe auf, herrührend von der Zersetzung des erwähnten Glycerinesters der Orthoameisensäure. Die Temperatur fällt dabei auf 20° und steigt dann wieder auf 34°, wobei Allylalkohol übergeht. Ab 40° steigt das Thermometer sehr rasch an und es destillieren bei etwa 140° ein geringer Vorlauf, bei 152–154° aber zwei Drittel der Gesamtmenge — das Azetal selbst — über. Zwischen 160 und 165° geht noch eine geringe Menge eines Gemisches von Azetal und Glycerin über. Der unbedeutende Rückstand ist etwas zähflüssig, dunkel gefärbt und enthält noch Reste von Chlorammon.

Aus 70 g Benzaldehyd wurden in einem Falle 112 g Azetal (= 94% der theoretischen Ausbeute) erhalten. Es ist eine geruchlose, leicht gelbstichige, gut haltbare, anscheinend hydroskopische Flüssigkeit von ähnlicher Zähflüssigkeit wie Glycerin. In Alkohol, Äther und Wasser ist sie leicht löslich. Mit letzterem erhitzt, zersetzt sie sich, bevor sie zu sieden beginnt, wie an der starken Gelbfärbung und dem Geruch nach Benzaldehyd zu erkennen ist.

¹³ Alle diese Arbeiten wurden im Freien bei 5–8° so weit geführt, bis die Produkte frei von Blausäure waren.

Die relative Dichte beträgt: $d \frac{250}{40} = 1.2115$, der Brechungsexponent bei 15.2 bis 15.3° $n_D = 1.55208$. Daraus ergibt sich, wenn man den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie für absolutes Glyzerin annimmt, demnach $d \frac{15.250}{40} = 1.2173$, die Molarrefraktion 47.28 (ber. 47.39).

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach RAST ergaben 0.0140 g bzw. 0.0120 g Subst. in 0.1855 g bzw. 0.1388 g Kampfer Depressionen von 16° bzw. 19.5°, daraus folgt das Molekulargewicht 189 bzw. 177 (ber. 180).

0.0773 g Substanz gaben 0.1887 g CO₂, 0.0460 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃. Ber.: C 66.63, H 6.72%.

Gef.: C 66.58, H 6.66%.

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten ist eine so gute, daß der Körper als identifiziert erscheinen kann. Zweifelhaft bleibt nur, ob darin ein primäres oder das sekundäre Hydroxyl des Glyzerins frei ist. Die Entstehung des Allylalkohols kann nicht auf einer Zersetzung des Benzaldehydglyzerinazetals beruhen, da von diesem 94% der aus dem vorhandenen Benzaldehyd berechneten Ausbeute entstehen. Da sich ferner nicht sofort Chlorammon abscheidet, was wohl der Fall wäre, wenn sich bei der Reaktion sofort Wasser bildete, wurde angenommen, daß zunächst das salzsaure Salz der Imidoverbindung CH(OH) : NH . HCl entsteht, die auf eine zweite Glyzerinmolekel einwirkt unter Bildung von Chlorammon und des sich rasch in Allylalkohol, Wasser und Kohlensäure zersetzenden Glyzerinesters der Orthoameisensäure.

Es sind zuerst drei flüssige Phasen vorhanden: die zähflüssige glyzerinische Salzsäure auf dem Boden des Gefäßes, die ätherische Lösung des Benzaldehyds und darauf die Blausäure. Letztere löst sich bald im Äther auf und es finden sich dann durch zwei bis drei Stunden nur zwei Schichten vor. Allmählich scheidet sich Chlorammon ab und die Glyzerinschicht wird kleiner.

Setzt man den Benzaldehyd erst zu, nachdem der Orthoameisensäureester des Glyzerins entstanden ist, so bildet sich viel langsamer und viel weniger Azetal.

Es ist bereits mehrfach versucht worden, Benzaldehydglyzerinazetal oder Benzolglyzerin, wie es genannt wird, durch Kondensation darzustellen, u. zw. teils im geschlossenen Rohr¹⁴,

¹⁴ HARNITZKY und MENTSCHUTKIN, Liebigs Ann. 136, 1865, S. 126; EMIL FISCHER, Ber. D. ch. G. 27, 1894, S. 1524; 28, 1895, S. 1167.

teils bei gewöhnlichem Druck¹⁵ durch Erhitzen auf 200° und Abdestillieren des entstandenen Wassers. Doch fehlen vielfach Analysen und Angaben über die Ausbeute und Reinheit. Erstere Arbeitsmethode ist, nach eigenen kinetischen Messungen bei 100° C im geschlossenen Rohr mit Benzaldehyd und Äthylalkohol zu urteilen, kaum zu empfehlen, denn hier kommt die Reaktion infolge des gebildeten Wassers verhältnismäßig rasch zum Stillstand.

V. Darstellung des Orthoameisensäuremonoglyzerinesters.

Zur Darstellung dieses Esters, der nach der Gleichung entsteht: $C_3H_8O_3 + HCN + HCl = C_3H_6O_3 : CHNH_2HCl = NH_4Cl + C_3H_5O_3 : CH$, sind äquimolekulare Mengen erforderlich. Ein Überschuß an Glyzerin muß vermieden werden, sonst bildet sich hauptsächlich eine ölige Flüssigkeit, die vermutlich der Orthoameisensäurediglyzerinester ist.

Um das Entstehen allzu großer Mengen von Chlorhydrin und Wasser zu vermeiden, wurde keine konzentriertere als eine etwa neunfach normale, unter guter Kühlung bereitete glyzerinische Salzsäure verwendet, dafür aber nach Beendigung der Blausäureentwicklung direkt in die Vorlage Chlorwasserstoff (durch ein durch den Gummistopfen reichendes bewegliches Einleitungsrohr) eingeleitet.

In diese Vorlage war zunächst die berechnete Menge an glyzerinischer Salzsäure eingewogen worden. Darauf wurde das zwei- bis dreifache Volumen Äther zugesetzt und aus der erforderlichen Menge Kaliumzyanid die Blausäure entwickelt. Bei 70–75 g Kaliumzyanid ist die Destillation in etwa 2½–3 Stunden beendet. Nach weiteren 2–3 Stunden leitet man in das Reaktionsgemisch Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein und stellt ab, sobald dieser aus dem Giftbrenner tritt, was an der intensiven Färbung von dessen Flamme zu erkennen ist, hervorgerufen durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf das Metall. Nun läßt man die Vorlage gut gekühlt 2–3 Stunden stehen. Ist danach die Lösung noch nicht dickflüssig geworden und noch nicht viel Salz ausgeschieden, so wird nochmals Chlorwasserstoff eingeleitet. Man läßt nun das Reaktionsgefäß bei verschlossenem Chlorkalziumrohr durch drei Tage unter guter Kühlung am Apparat und die Temperatur erst in weiteren drei bis vier Tagen auf etwa 15–18° ansteigen, worauf der Reaktionskolben vom Apparat genommen und gut verschlossen wird. Man gießt nun so viel Äther nach, bis das schon ziemlich

¹⁵ WALTER GERHARDT, Dissertation Bonn, Verfahren zur Darstellung azetalartiger Kondensationsprodukte aus mehrwertigen Alkoholen mit Aldehyden und Ketonen. Patent Nr. 253083 vom 23. März 1910. Chem. Centr. II, 1912, S. 1953.

festes Gemisch dickflüssig geworden ist und läßt im Exsikkator über Chlorkalzium 8—10 Tage an einem kühlen Orte stehen, wobei ein- bis zweimal des Tages leicht durchgeschüttelt und, wenn das Gemisch fester geworden ist, nochmals Äther zugesetzt wird. Das Ende der Umsetzung ist daran zu erkennen, daß das Glycerin vollständig verbraucht ist und über dem kristallinisch abgeschiedenen Chlorammon eine ziemlich leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, Äther, Orthoester und geringe Mengen Blausäure, steht. Sobald letztere durch Absaugen, wie angegeben, entfernt ist, wird mit wasserfreiem Äther drei- bis viermal ausgeschüttelt. Es verbleibt bisweilen etwas Glycerin zurück, das ja in wasserfreiem Äther unlöslich ist. Nun wird vom ausgeschiedenen Chlorammon abfiltriert, der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Bei 126° und 12 mm Druck destilliert nach geringem Vorlauf der wasserhelle, farblose Orthoameisensäuremonoglycerinester über in einer Menge, die etwa 70% vom angewandten Glycerin entspricht. Zwischen 150 und 160° (12 mm) erhält man eine ölige Flüssigkeit von ähnlicher Konsistenz wie Glycerin. Sie ist vielleicht der Orthoameisensäurediglycerinester, da sie sich hauptsächlich bei überschüssigem Glycerin bildet. Der braunschwarze Rückstand ist geringfügig.

Der Orthoameisensäuremonoglycerinester ist hygroskopisch und scheint sich langsam zu zersetzen. In Alkohol und Wasser ist er leicht löslich, etwas schwerer in Äther. Mit Wasser erhitzt, tritt Verseifung in Glycerin und Ameisensäure ein.

0.3002 g Substanz gaben 0.5174 g CO₂, 0.1583 g H₂O.

C₄H₆O₃. Ber.: C 47.03, H 5.93%.

Gef.: C 47.01, 46.98; H 5.90, 5.92%.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach RAST ergaben 0.0142 g Substanz in 0.1595 g Kampfer eine Depression von 34°. Daraus folgt das Molekulargewicht 105 (ber. 102).

Bei der Analyse der bei 150—160° unter 12 mm Druck übergegangenen zähflüssigen Fraktion stimmte nur der Prozentgehalt an Wasserstoff mit dem für den Diglycerinester der Orthoameisensäure (C₃H₆O₃ : CH . C₃H₇O₃) berechneten überein, während stets um 3—5% zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde.

Es ist eine sehr hygroskopische, sich leicht unter Glycerinbildung zersetzende Flüssigkeit.

Die Analyse des bei der Reaktion entstandenen Chlorammons ergab nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther sowie Trocknen im Exsikkator über Chlorkalzium bis zur Gewichtskonstanz:

0.1009 g Substanz gaben 0.2703 g AgCl

0.0992 g „ „ 22.5 cm³ N (15.5°, 746.5 mm).

NH₄Cl. Ber.: Cl 66.27, N 26.18%.

Gef.: Cl 66.29, N 26.37%.

VI. Darstellung der glyzerinischen Salzsäure.

Diese wurde in einer 25 cm hohen, 3.5 cm weiten Eprouvette hergestellt, die mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung geht der zur Sicherung der leichten Beweglichkeit in ein kurzes Glasrohr eingeschobene Rührer, an dessen unterem bzw. oberem Ende zwei Glasflügel bzw. ein zweiter Glasstab von der durch den Antrieb erfordernten Dicke angeschmolzen sind. Um ein Durchleiten des Chlorwasserstoffes zu ermöglichen, wird in der zweiten Bohrung des Gummistopfens zunächst ein T-Stück angebracht, in dessen vertikalen Teil — mit einem Schlauchstück verbunden — das fast bis zum Boden des Gefäßes reichende Einleitungsrohr eingeschoben ist. Durch mäßige Erweiterung des unteren Teiles des vertikalen Armes des T-Rohres wird der Gasaustritt wesentlich erleichtert.

Bei einer 0° wenig übersteigenden Temperatur ist die Chlorhydrinbildung selbst bei einer 26%igen glyzerinischen Salzsäure im Verlaufe von etwa 8—10 Tagen noch praktisch zu vernachlässigen.

VII. Zusammenfassung.

Es werden die bekannten Methoden zur Darstellung von Azetalen mit Hilfe der Formimidoäther und die für die letzteren und für wasserfreie Blausäure verbessert. Die Existenz des Benzaldehydglyzerinazetals (Benzolglyzerin) wird sichergestellt und nach der gleichen Methode der bisher noch nicht bekannt gewesene Orthoameisensäuremonoglyzerinester dargestellt.

Als Schlußwort mag es mir gestattet sein, Herrn Professor Dr. ANTON KAILAN für seine Anleitungen und die bekundete wohlwollende Förderung der Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Über die thermische Zersetzung des salzsauren 1,6-Diamino-*n*-hexans

Von

ADOLF MÜLLER und ERICH FELD

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1931)

Die Zersetzung des salzsauren 1,6-Diamino-*n*-hexans, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot 2 \text{HCl}$, beim Erhitzen ist unseres Wissens bisher nur *einmal* untersucht worden: Nach F. SCHMIDT¹ entsteht hiebei neben Salmiak das Hydrochlorid des Hexamethylenimins, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH} \cdot \text{HCl}$, aus welchem sich die freie Base in einer Ausbeute von etwa 50% der Theorie (bezogen auf Diaminohexan) gewinnen läßt. Das Methylierungsprodukt des Imins und das daraus hergestellte Platinsalz zeigen dieselben Schmelzpunkte, wie die gleichen von J. v. BRAUN und A. STEINDORFF² aus ζ -Hlg-*n*-hexylamin erhaltenen Körper. Außer dieser Übereinstimmung gibt SCHMIDT keinerlei Beweis für die Konstitution seines Hexamethylenimins an.

Tatsächlich stellte sich eine bedeutende Verschiedenheit des wahren Hexamethylenimins, welches auf anderem Wege gewonnen wurde³, gegenüber der von SCHMIDT beschriebenen Base heraus. Dagegen konnte in einer früheren Mitteilung⁴ durch Synthese und Reindarstellung des α -Äthylpyrrolidins wahrscheinlich gemacht werden, daß das vermeintliche Hexamethylenimin von SCHMIDT unreines α -Äthylpyrrolidin vorstellt. Dies ergibt sich sofort aus dem Vergleich der beiden Basen (Kochpunkt, Hydrochlorid, Chloroplatinat, Pikrat).

¹ F. SCHMIDT, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 1584.

² J. v. BRAUN und A. STEINDORFF, Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 3092.

³ A. MÜLLER und A. SAUERWALD, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 727, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 727; A. MÜLLER, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 568; A. MÜLLER und P. BLEIER, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 399, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 875.

⁴ A. MÜLLER und H. WACHS, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, Wegscheider-Festschrift, S. 420, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 420.

Eine Neuuntersuchung über die Hitzezersetzung des salzsauren *Hexamethylen*diamins erschien daher geboten. Das hierfür erforderliche Diamin bereiteten wir aus 1,6-Dibrom-*n*-hexan¹⁵ und *Phthalimidkalium* nach der Methode von GABRIEL¹⁶. Das dabei als Zwischenprodukt auftretende bisher nicht beschriebene *Hexamethylen*diphthalimid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$, gibt durch Spaltung mit Salzsäure glatt das salzsaure Diamin.

Mit diesem Material wurde die Vorschrift von SCHMIDT nachgearbeitet und die Base in einer Ausbeute von zirka 22% der Theorie erhalten. Der strenge Beweis für ihre Identität mit α -Äthylpyrrolidin wurde auf folgende Weise erbracht⁵:

1. Durch Vergleich der physikalischen Konstanten der beiden freien Basen (die aus Hexamethylenamin erhaltene Base ist etwas weniger rein als die aus 1,4-Dibrom-*n*-hexan dargestellte) und insbesondere durch Schmelz- und Mischschmelzpunkte zweier Derivate (*N-p-Toluolsulfonyl- α -äthylpyrrolidin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, und *α -Äthylpyrrolidin-phenylthioharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$) mit gleichen Präparaten von bekannter Konstitution⁶, wobei sich Identität ergab.

2. Durch oxydative Aufspaltung⁷ des *N*-Benzoylderivates der Base von SCHMIDT mit Kaliumpermanganat, welche zur γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, führt. Die Säure und ihr Methylester er-

⁵ Da SCHMIDT demnach unreines α -Äthylpyrrolidin und nicht Hexamethylenimin in Händen hatte, konnte auch die von ihm durchgeführte Oxydation des Hexamethylenimins zwecks Darstellung des noch unbekannten *Hexamethinimins* von vornherein zu keinem Erfolg führen. Versuche zur Darstellung dieses mit Rücksicht auf seinen Sättigungszustand jedenfalls sehr interessanten siebengliedrigen Isologen des Pyrrols sind im hiesigen Laboratorium in Bearbeitung.

⁶ Die Konstitution des zum Vergleich dienenden α -Äthylpyrrolidins und seiner Derivate ist durch die Bildungsweise aus 1,4-Dibrom-*n*-hexan und *p*-Toluolsulfamid festgestellt (Anm. 4).

⁷ H. BUNZEL, Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 1053, oxydierte auf diese Weise *N*-Benzoyl- α -pipecolin unter Ringaufspaltung zur δ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure. J. BAUM, Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 500, erhielt ebenso aus *N*-Benzoyl-koniin die δ -(Benzoylamino)-*n*-oktansäure (Benzoyl-homokoniinsäure).

wiesen sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit auf anderem Wege gewonnener γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure bzw. ihrem Methylester von unzweifelhafter Konstitution⁸. Da dieser zweite Beweis von dem aus 1,4-Dibrom-*n*-hexan dargestellten α -Äthylpyrrolidin unabhängig ist, wird hiedurch für die Konstitution des letzteren⁶ ein neuer Beweis gegeben.

Die Hitzezersetzung des salzsauren Hexamethyldiamins ergibt neben α -Äthylpyrrolidin und Chlorammonium als Hauptprodukte in geringer Menge anscheinend Kohlenwasserstoffe, die nicht näher untersucht wurden. Anzeichen für die Bildung von α -Pipicolin oder Hexamethylenimin in greifbarer Menge konnten nicht gefunden werden.

Das Verhalten des salzsauren *Heptamethyldiamins* beim Erhitzen ist von J. v. BRAUN und C. MÜLLER⁹, zwecks Darstellung des *Heptamethylenimins*, $(\text{CH}_2)_7 > \text{NH}$, untersucht worden. Nach den Angaben dieser Forscher verkohlt das erstere zum Teil, in geringer Menge destilliert es unverändert über; es gelingt jedoch weder Heptamethylenimin noch eine andere sekundäre Base aus dem Reaktionsprodukt zu isolieren¹⁰. Nach BLAISE und HOUILLON¹¹ werden beim Erhitzen der Hydrochloride von *Oktamethylen-* bzw. *Dekamethylen-diamin* α -*n*-Butyl- bzw. α -*n*-Hexyl-pyrrolidin gebildet. Aus letzteren Arbeiten und der vorliegenden Untersuchung scheint hervorzugehen, daß die thermische Zersetzung der salzsauren *Polymethylen- ω , ω' -diamine*, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{NH}_2 \cdot 2 \text{HCl}$, in guter Übereinstimmung mit der BAEYERSCHEEN Spannungstheorie zu keinem höhergliedrigen zyklischen Imin als dem Piperidin führt¹² und daß dort, wo die Bildung eines

⁸ Siehe darüber die folgende Abhandlung.

⁹ J. v. BRAUN und C. MÜLLER, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 4111, 4118.

¹⁰ Bei den von F. KRAFFT, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 2194, für das salzsaure *Dekamethyldiamin* gewählten Versuchsbedingungen (Erhitzen unter vermindertem Druck und bei Anwesenheit von viel Natriumchlorid) dürfte es vielleicht möglich sein, zum α -*n*-Propylpyrrolidin zu gelangen.

¹¹ E. E. BLAISE und L. HOUILLON, Compt. rend. 142, 1906, S. 1541; 143, 1906, S. 361. Dagegen: K. HESS, Ber. D. ch. G. 52, 1919, S. 1636, und E. E. BLAISE und A. CORNILLON, Compt. rend. 178, 1924, S. 1617.

¹² Im Hinblick auf die verhältnismäßig guten Ausbeuten an monocyklischen hochgliedrigen Ketonen, welche nach L. RUZICKA und Mitarbeitern, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 249, erzielt werden, halten wir es immerhin für möglich, wenn auch für sehr unwahrscheinlich, daß Salze der Polymethylen- ω , ω' -diamine von entsprechender Gliederzahl mit gewissen Säuren bei der Hitzezersetzung (eventuell im Vakuum und mit Katalysatoren) hochgliedrige zyklische Imine ergeben könnten.

höhergliedrigen Ringes erwartet werden könnte, Ringverengung zum α -Alkylpyrrolidin eintritt¹³.

Die intramolekulare Ammoniakabspaltung aus Diaminen erfolgt analog zur Wasserabspaltung aus Glykolen mittels Schwefelsäure. Denn die Bildung von inneren Äthern (Oxyden) verläuft dabei nach Untersuchungen von A. FRANKE und Mitarbeitern¹⁴ ebenfalls unter Ringverengung.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von ERICH FELD.)

Hexamethylen-diphthalimid.

30 g 1,6-Dibrom-*n*-hexan¹⁵ werden mit 57 g pulverisiertem Phthalimidkalium¹⁶ in einem weithalsigen Rundkolben 2 Stun-

¹³ Diese Schlußfolgerung gilt nicht ohne weiteres für am Kohlenstoff durch Alkyl substituierte Diamine; denn die Ringbildungstendenz wird wahrscheinlich auch hier wie in anderen Fällen (Überführung von Dikarbonsäuren in innere Anhydride, Oxydbildung aus Halogenhydrinen) durch Substitution beeinflusst. M. KONOWALOW und S. WOJNITSCH-SJANOSHENSKI, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 1905, S. 529 (Chem. Centr. 1905, II, S. 830), erhielten durch trockene Destillation von salzsaurem 2,7-Diamino-2,7-dimethyl-*n*-oktan, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$, eine Base, der sie, ohne einen sonstigen Beweis, nur auf Grund ihrer Bildungsweise die Konstitution eines 2,2-7,7-Tetramethylhexamethylenimins unter dem Vorbehalt zuschreiben, daß bei der pyrogenen Reaktion keine Umlagerung stattfindet. Eine Ringverengung halten wir auch in diesem Falle für wahrscheinlich.

¹⁴ A. FRANKE und F. LIEBEN, Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 1431; 43, 1922, S. 225, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 123, 1914, S. 1431; 131, 1922, S. 225. A. FRANKE und A. KROUPA, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 331, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 567 und die dort zitierten Arbeiten.

¹⁵ Die Konstitution des verwendeten 1,6-Dibrom-*n*-hexans (Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 524, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 524) ergibt sich unzweifelhaft aus seiner Bildungsweise (Einwirkung von Bromwasserstoff auf Hexandiol-1,6 aus Adipinsäure-diäthylester), seiner Umsetzung mit *p*-Toluolsulfamid, mit Phenolnatrium (Anm. 3) und endlich mit Zyankalium. Die über das Dinitril erhaltene Korksäure (Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 397, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 633) erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit von SCHERING-KAHLBAUM bezogener Korksäure, wie hier nachgetragene werden soll.

¹⁶ Gelegentlich der Darstellung von Äthylendiamin bemerkt N. PUTOCHIN (Chem. Centr. 1930, I, S. 2076), daß die Gewinnung des Phthalimidkaliums infolge der geringen Löslichkeit des Phthalimids in Alkohol großen Schwierigkeiten begegnet. PUTOCHIN erhitzt daher Äthylenbromid mit Phthalimid und

den auf zirka 190° (Thermometer im Ölbad) unter öfterem Umrühren mit einem gekrümmten Glasstab erhitzt. Danach wird der zähe breiige Kolbeninhalt noch möglichst heiß in eine Reibschale gegossen¹⁷. Der pulverisierte Kuchen wird durch Kochen mit Wasser ausgelaugt und die heiße Lösung durch ein Filter dekantiert. Man wiederholt diese Operationen einige Male, saugt ab, wäscht mit heißem Wasser, trocknet auf dem Wasserbade und erhält so 42—43 g gelblich gefärbtes rohes *Hexamethylen-diphthalimid*. Nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von 2·8 Vol. Alkohol und 1 Vol. Benzol unter Zusatz von Tierkohle schmilzt es bei 181° (korr.). Läßt man rasch erstarren und bestimmt den Schmelzpunkt sofort nochmals, so liegt er bei 170°, nach einigen Tagen findet man dagegen wieder den höheren Schmelzpunkt. Das Hexamethylen-diphthalimid ist daher *dimorph*.

Auf diese Weise wurden im ganzen 97 g reines Hexamethylen-diphthalimid hergestellt.

0·1800 g Substanz gaben 0·4623 g CO₂ und 0·0848 g H₂O

0·2322 g „ „ 14·87 cm³ N (17°, 750 mm).

Ber. für C₂₂H₂₀O₄N₂: C 70·18, H 5·36, N 7·45 %.

Gef.: C 70·05, H 5·27, N 7·44 %.

Hexamethylen-diamin-hydrochlorid¹⁸.

Zur Abspaltung der Phthalsäurereste werden je a g reines Hexamethylen-diphthalimid mit 3 a cm³ konzentrierter Salzsäure (*d* 1·19) 4 Stunden auf 180—190° im Bombenrohr erhitzt. Der

Kaliumkarbonat, wobei allerdings das entstehende Wasser eine unerwünschte Nebenreaktion (Bildung von Phthalamidsäure) verursacht. Dem gegenüber finden wir, daß 20 g Phthalimid in ca. 400 cm³ kochendem absol. Alkohol (S. GABRIEL, Ber. D. ch. G. 20, 1887, S. 2225; W. J. HALE und E. C. BRITTON, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1919, S. 843) zwar recht schwer löslich sind, aber in ca. 480 cm³ absol. Alkohol nach einigem Kochen sich lösen.

¹⁷ Läßt man die Masse im Kolben erstarren, so ist es kaum möglich, dieselbe herauszubringen, ohne den Kolben zu zertrümmern.

¹⁸ Die beste bekannte Darstellungsmethode für das Hexamethylen-diamin dürfte die von K. H. SLOTTA und R. TSCHESCHE, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1404, beschriebene Reduktion des Adipinsäure-dinitrils sein. Wir benützten das oben angegebene auf 1,6-Dibrom-*n*-hexan bisher nicht angewandte Verfahren, da uns von früheren Versuchen her eine größere Menge dieses Dibromids zur Verfügung stand. Ein Teil des salzsauren Hexamethylen-diamins wurde aus dem *N,N'*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-1,6-diamino-*n*-hexan (Nebenprodukt der Darstellung des Hexamethylenimins) durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen.

Rohrinhalt wird mit heißem Wasser aufgenommen und nach dem Erkalten von der Phthalsäure abgesaugt. Man dampft bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruches auf dem Wasserbade ab, digeriert den Rückstand mit wenig kaltem Wasser, saugt ab, dampft das Filtrat abermals vollständig ein und erhält so über 90% der Theorie an fast reinem, ganz schwach bräunlichem Hydrochlorid, welches kaum hygroskopisch ist. Durch Umkristallisieren aus viel absolutem Alkohol (worin es sich erst nach längerem Kochen allmählich löst) gewinnt man das *Hexamethylendiamin-hydrochlorid* ganz rein und farblos vom Schmelzpunkt 258° (korr.) unter Braunfärbung.

α -Äthylpyrrolidin.

Man erhitzt je 5 g (durch Umlösen aus Alkohol gereinigtes) Hexamethylendiamin-hydrochlorid in einem langhalsigen Rundkolben von 500 cm^3 Inhalt, an den mittels Korkstopfens eine mit verdünnter Salzsäure beschickte Sicherheitswaschflasche angeschlossen wurde, bei fast waagrechtem Kolbenhals über freier (eben entleuchteter, etwa zur halben Höhe aufgedrehter) Flamme unter ständigem leichtem Umschwenken. Die Substanz schmilzt erst unter Ausstoßen von weißen Dämpfen, dann erfolgt Sublimation an den kälteren Gefäßwänden bis in den Kolbenhals, schließlich bräunt sich das Sublimat bei deutlich beginnender Verkohlung der Schmelze. Das Erhitzen nimmt im ganzen zirka 4 Minuten in Anspruch. Nach einigem Erkalten nimmt man den Kolbeninhalt mit heißem Wasser auf. Auf diese Art wurden insgesamt 40 g Hydrochlorid verarbeitet. Die vereinigten braunen wässerigen Lösungen versetzt man unter Kühlung mit überschüssiger Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf, wobei anfänglich viel Ammoniak entweicht. Es werden zwei Fraktionen von je zirka 700 cm^3 aufgefangen. Die erste Fraktion zeigt aufschwimmende Öltropfen in geringer Menge, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe, die sich beim folgenden Eindampfen nach Ansäuern mit Salzsäure allmählich verflüchtigen. Das Eindampfen setzt man bis zum völligen Verschwinden des Salzsäuregeruches fort. Es hinterbleibt eine bräunliche, in der Hitze halbflüssige Masse, die, mit dem geringen, aus der vorgeschalteten Waschflasche stammenden Eindampfrückstand vereinigt, 34.5 g ausmacht. Die zweite Fraktion ergibt nach gleicher Behandlung einen bräunlichen, in der Hitze festen Rückstand von

nur zirka 1 g, der wohl aus unreinem salzsaurem Hexamethylen-diamin besteht¹⁹.

Die aus der ersten Fraktion gewonnene Salzmasse wird mit konzentrierter Kalilauge vorsichtig zersetzt und die (unter anfänglich auftretender Erwärmung und starker Ammoniak-entwicklung) frei gemachte, dunkelbraun gefärbte Base mit festem Kali und metallischem Natrium getrocknet (17 cm^3). Die fraktionierte Destillation dieses Rohproduktes zeigt, daß etwa die Hälfte desselben aus oberhalb zirka 170° siedenden Anteilen besteht. Diese wurden nicht näher untersucht. Die restlichen niederer siedenden farblosen Destillate geben nach mehrmaligem Fraktionieren mit einem kleinen HEMPELSCHEN Aufsatz einige Anteile, deren Siedepunkte in den Grenzen zwischen $121\text{--}126^\circ$ liegen, zusammen zirka 4.6 g, entsprechend einer Rohausbeute von zirka 22% der Theorie, bezogen auf das salzsaure Hexamethylen-diamin. Die reinste von diesen Fraktionen²⁰ vom Kp.₇₄₂ $122\text{--}123^\circ$ (1.7 g) wurde zur Bestimmung der wichtigsten physikalischen Konstanten (siehe weiter unten) und zur Darstellung der Derivate verwendet. Für letzteren Zweck dienten zum Teil auch Fraktionen von etwas geringerem Reinheitsgrad.

Fraktionen, die dem Kochpunkt des α -Pipicolins (118°) und dem des Hexamethylenimins (138°) entsprechen würden, konnten wir nicht erhalten; im Bereiche dieser Temperaturen ging vielmehr nur sehr wenig Destillat bei rasch ansteigendem Thermometer über. Doch ist es nicht möglich, auf Grund dessen auf die Abwesenheit dieser Basen zu schließen; denn die zwischen 123 und 130° in beträchtlicher Menge destillierenden Fraktionen enthalten zweifellos einen höher siedenden Anteil, über dessen Natur wir nichts Sicheres aussagen können. Hingegen hätte sich das Vorhandensein der oben genannten Imine bei der Herausarbeitung der Derivate des α -Äthylpyrrolidins leichter erkennen lassen, was tatsächlich nicht der Fall war. Daher nehmen wir an, daß jene Basen, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen als Nebenprodukte auftreten.

¹⁹ Die Angabe von F. SCHMIDT, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 1588, daß das unveränderte Hexamethylen-diamin mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, beruht offenbar auf einem Irrtum. Das Diamin geht vielmehr mit Wasserdampf langsam über und das Destillat reagiert stark alkalisch. Vgl. dazu A. MÜLLER und A. SAUERWALD, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 525, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 525.

²⁰ Diese Fraktion von dem bekannten Kochpunkt des α -Äthylpyrrolidins (122.4° bei 744 mm) wurde willkürlich als die reinste herausgegriffen. Dagegen würde man, bei Ausführung der fraktionierten Destillation (ohne Kenntnis dieses Siedepunktes) in üblicher Weise, zu einem etwas höheren Kochpunkt für die Hauptfraktion gelangen.

Für das spezifische Gewicht fanden wir (mit einem SPRENGEL-OSTWALDSCHEN Pyknometer von zirka 0.56 cm^3 Inhalt) $d_4^{15} = 0.839$; $n_D^{15} = 1.4462$. Ber.: $MR = 31.31$. Gef.: $MR = 31.51$. Diese Werte stimmen mit den für das reine α -Äthylpyrrolidin ermittelten⁴ ziemlich gut überein. Von letzterem unterscheidet sich die hier gewonnene Base ein wenig durch den Geruch, der an Piperidin aber auch etwas an Pyridinderivate erinnert.

Molekulargewichtsbestimmung nach V. MEYER.

0.1545 g Substanz (im Anilindampf) gaben 37.70 cm^3 Luft (über Wasser bei 14° und 748 mm).

Mol.-Gew. ber. 99.1, Mol.-Gew. gef. 99.7.

Das α -Äthylpyrrolidin-hydrochlorid wird durch Eindampfen der mit Salzsäure neutralisierten wässerigen Lösung der freien Base auf dem Wasserbade bereitet. Es ist sehr hygroskopisch.

0.0716 g Substanz gaben 0.0748 g AgCl.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NCl}$: Cl 26.15%.

Gef.: Cl 25.84%.

Das Chloraurat zeigt die bereits beschriebenen Eigenschaften⁴.

Das *N-p-Toluolsulfonyl- α -äthylpyrrolidin* erhält man durch Behandlung der freien Base mit *p*-Toluolsulfochlorid und Alkali in bekannter Weise zunächst als Öl, welches auch nach einigen Wochen nicht auskristallisiert. Nach Impfen mit einer Spur des gleichen, aus 1,4-Dibrom-*n*-hexan dargestellten Körpers⁴ erfolgt aber Kristallisation, wobei ein Teil des Öls die Kristallmasse durchtränkt, der auch nach monatelangem Aufbewahren nicht erstarrt²¹. Durch Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol (unter Eiskühlung) wird die Substanz ganz rein gewonnen. Ihr Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit dem reinen Vergleichspräparat vom gleichen Schmelzpunkt liegt scharf bei $76.5\text{--}77^\circ$ (korr.).

4.514 mg Substanz gaben 10.160 mg CO_2 , $3.100 \text{ mg H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$: C 61.61, H 7.56%.

Gef.: C 61.38, H 7.68%.

Der α -Äthylpyrrolidin-phenylthioharnstoff entsteht nach Vermischen der alkoholischen Lösungen von freier Base und

²¹ Dieses Verhalten wurde sowohl bei Verwendung der reinsten als auch einer minder reinen Fraktion des α -Äthylpyrrolidins beobachtet.

Phenylsenföl in berechneten Mengen und Abdestillieren des Alkohols als zähflüssiges Öl, welches nach einigen Tagen beim Reiben mit dem Glasstab (ohne zu impfen) erstarrt. Durch Umlösen aus Alkohol (unter Eiskühlung) wird der Körper rein erhalten. Schmelzpunkt 88° (korr.), Mischschmelzpunkt mit dem reinen Vergleichspräparat $^{\circ} 88^{\circ}$.

3·965 mg Substanz gaben 9·670 mg CO_2 und 2·810 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$: C 66·60, H 7·74%.

Gef.: C 66·52, H 7·93%.

Das bisher nicht bekannte *N-Benzoyl- α -äthylpyrrolidin* kann durch Benzoylieren der Base nach SCHOTTEN-BAUMANN leicht und in sehr guter Ausbeute dargestellt werden. Es ist ein farbloses Öl vom Kp. $_{11}$ 185° , welches weder beim Einkühlen im Eis-Kochsalz noch nach monatelangem Aufbewahren erstarrt.

4·640 mg Substanz gaben 13·020 mg CO_2 und 3·610 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}$: C 76·79, H 8·44%.

Gef.: C 76·53, H 8·70%.

γ - (B e n z o y l a m i n o) - n - k a p r o n s ä u r e .

Die Oxydation des *N-Benzoyl- α -äthylpyrrolidins* mit Kaliumpermanganat führten wir in ähnlicher Weise aus, wie vor kurzem beim *N-Benzoyl-heptamethylenimin* beschrieben worden ist ²². Bei der Ausfällung der gebildeten Säure mittels Salzsäure wird ein Öl erhalten, welches nicht erstarrt. Es wurde von der wässrigen Lösung durch Aufnehmen mit Äther getrennt und nach Abdestillieren desselben unter öfterem Digerieren mit einem Glasstab im Vakuum über Schwefelsäure mehrere Wochen stehen gelassen, bis die nach einigen Tagen beginnende Kristallausscheidung nicht dichter wird. Durch Anreiben mit Äther geht der ölige Anteil in Lösung, und es gelingt leicht, durch Dekantation und wiederholtes Nachwaschen mit Äther das Öl völlig von den farblosen Kristallen zu trennen. Letztere stellen fast reine γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure vor. Durch einmaliges Umlösen aus Wasser erhält man die Substanz ganz rein vom Schmelzpunkt 146° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege gewonnener γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure von sichergestellter Konstitution ⁸ liegt bei $146\cdot5^{\circ}$.

²² A. MÜLLER und P. BLEIER, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 401, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 637.

4.098 mg Substanz gaben 9.957 mg CO₂ und 2.640 mg H₂O.

Ber. für C₁₃H₁₇O₃N: C 66.34, H 7.29%.

Gef.: C 66.27, H 7.21%.

Der γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure-methylester wurde durch Kochen der obigen Säure mit Methanol und Schwefelsäure gewonnen. Er schmilzt bei 86—87° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem Methylester der synthetischen Säure⁸ zeigt keine Depression.

Synthese der γ -Amino-*n*-kapronsäure und des α' -Äthyl- α -pyrrolidons

Von

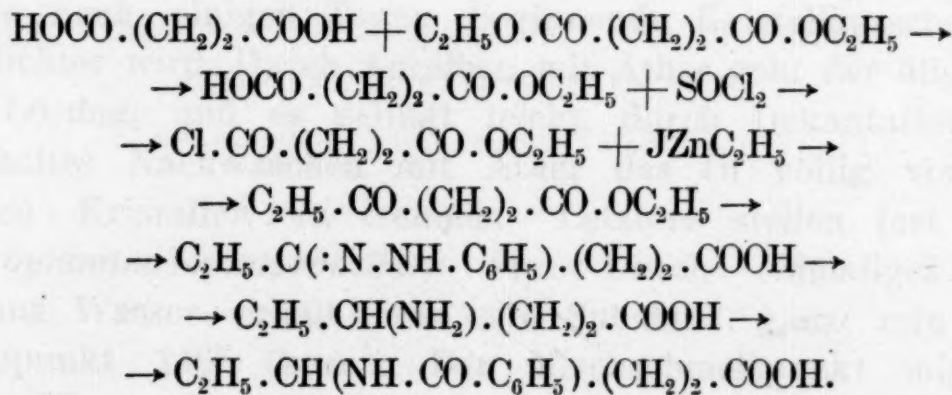
ADOLF MÜLLER und ERICH FELD

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1931)

Wie in der voranstehenden Abhandlung auseinandergesetzt wird, war es für den Identitätsnachweis des Oxydationsproduktes aus dem *N*-Benzoyl- α -äthylpyrrolidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, durch Vergleich mit γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, notwendig, diese Säure auf einem Wege synthetisch aufzubauen, der über ihre Konstitution keinen Zweifel aufkommen läßt.

Da E. FISCHER und R. GROH¹ die von J. TAFEL² zuerst dargestellte und untersuchte γ -Amino-*n*-valeriansäure leicht zugänglich gemacht haben, war es in Anlehnung an die Erfahrungen dieser Forscher für uns einfach, die bis jetzt unbekannte γ -Amino-*n*-kapronsäure zu bereiten. Ausgehend von der Bernsteinsäure erhält man die schon bekannte γ -Keto-*n*-kapronsäure und aus dem Phenylhydrazon der letzteren durch Reduktion mit Aluminiumamalgam die Aminosäure in guter Ausbeute. Aus dieser läßt sich das Benzoylderivat sehr leicht gewinnen:



¹ E. FISCHER und R. GROH, Liebigs Ann. 383, 1911, S. 363.

² J. TAFEL und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 2414; 20, 1887, S. 249; 22, 1889, S. 1860; 27, 1894, S. 2313; 31, 1898, S. 906.

Ebenso wie die γ -Amino-*n*-valeriansäure² ist auch die γ -Amino-*n*-kapronsäure zur Wasserabspaltung beim Erhitzen befähigt, so daß durch Destillation derselben das noch nicht beschriebene α' -Äthyl- α -pyrrolidon (5-Keto-2-äthyl-pyrrolidin), $\text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, in sehr guter Ausbeute erhalten wird.

Einige Derivate und die wichtigsten Eigenschaften der γ -Amino-*n*-kapronsäure und ihres inneren Anhydrides werden beschrieben.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von ERICH FELD.)

Bernsteinsäure-monoäthylester.

Zur Herstellung dieses Esters bedienten wir uns der von E. FOURNEAU und S. SABETAY³ für die Darstellung der sauren Ester von Dikarbonsäuren ausgearbeiteten Methode. Die Angabe dieser Forscher, daß nach mehrstündigem Erhitzen der Bernsteinsäure mit ihrem Diäthylester auf ca. 190° (Ölbad, Luftkühlrohr) kein Gewichtsverlust eintritt, können wir bestätigen. Bei dem Versuch, nach Absaugen der ausgeschiedenen Bernsteinsäure das Gemisch von Mono-, Diester und etwas gelöster Bernsteinsäure durch Fraktionieren im Vakuum (bei 15 mm) zu trennen, zeigte sich indessen, daß nach Abdestillieren des Diesters gleichzeitig mit dem Monoester etwas *Bernsteinsäure-anhydrid* (identifiziert durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit einem reinen Vergleichspräparat) übergeht, welches teils im Kühlrohr erstarrt, teils vom Monoester gelöst wird und diesen verunreinigt. Die Menge des übergehenden Anhydrids scheint am geringsten zu sein, wenn das Gemisch (aus einem EMERY-Kolben) rasch destilliert wird; bei langsamer Destillation, wie sie für eine Trennung wohl vorteilhaft wäre (besonders aber bei Anwendung eines Destillierkolbens mit angeschmolzenem WURTZSCHEN Aufsatz) scheint mehr von dem Anhydrid im Kühlrohr sich abzuscheiden. Die Trennung des überdestillierten Gemenges von Monoester und wenig Anhydrid durch Destillation ist in Anbetracht der nahe gelegenen Siedepunkte dieser beiden Stoffe nicht möglich.

³ E. FOURNEAU und S. SABETAY, Bull. soc. chim. (4) 43, 1928, S. 859; 45, 1929, S. 834.

Genau die gleichen Beobachtungen bezüglich der Anhydridbildung machten wir beim Versuch, ein durch partielle Verseifung des Bernsteinsäure-diäthylesters mit alkoholisch-wässrigem Kali erhaltenes Gemisch von Monoester und Säure durch Vakuumdestillation zu trennen. Bei der analogen Darstellung von *Glutarsäure-monoäthylester* zeigten sich dieselben Erscheinungen, aber in geringerem Ausmaß.

Unsere Versuche deuten darauf hin, daß die Methode von E. FOURNEAU und S. SABETAY, sofern es sich um die zur Anhydridbildung stark neigenden Dikarbonsäuren handelt⁴, für präparative Arbeiten zwar mit gutem Erfolg angewendet werden kann, nicht aber ohne weiteres, wenn es auf die Gewinnung der Monoester der Bernstein- und wahrscheinlich auch der Glutarsäure in möglichst reinem Zustand ankommt⁵.

γ-Keto-n-kapronsäure (Homolävulinsäure).

Der Äthylester dieser Säure wurde nach der Vorschrift von BLAISE⁶ für die Darstellung von Ketonsäureestern durch Einwirkung von *Bernsteinsäure-monoäthylesterchlorid* (aus der rohen Estersäure mit Thionylchlorid dargestellt, Kp.₁₀ 86—90°, 113 g) auf überschüssiges *Äthylzinkjodid* als farblose Flüssigkeit vom Kp.₁₃ ca. 95° (76 g entsprechend ca. 70% der Theorie) gewonnen. Zur Verseifung kocht man denselben mit wässriger Natronlauge in geringem Überschuß, schüttelt die Lösung nach Erkalten mit Äther und dann mit Benzol aus, um etwa vorhandene unverseifbare Anteile zu entfernen, setzt die Ketonsäure mit Salzsäure in Freiheit, sättigt die Lösung mit Ammonsulfat, äthert aus und destilliert nach Verjagen des Äthers den Rückstand im Vakuum. Man erhält nach mehrmaligem Fraktionieren einen

⁴ Bei der Darstellung des *Adipinsäure-monoäthylesters* nach dieser Methode hat sich ergeben, daß derselbe im Einklang mit der großen Beständigkeit der Adipinsäure bei der Destillation nach mehrmaligem Fraktionieren im Vakuum rein und ganz konstant siedend erhalten werden kann.

⁵ In diesem Falle wird man statt des Bernsteinsäure-monoäthylesters vorteilhaft den *Monomethylester* darstellen, der sich vermöge seines höheren Schmelzpunktes (58°) durch Umkristallisieren gut reinigen läßt: BONE, SUDBOROUGH und SPRANKLING, Journ. Chem. Soc. London 85, 1904, S. 539; C. F. VAN DUIN, Rec. trav. chim. 47, 1928, S. 724.

⁶ E. E. BLAISE, Bull. soc. chim. (4) 9, 1911, S. I—XXVI. E. E. BLAISE und A. KOEHLER, ebenda (4) 7, 1910. S. 215.

bedeutenden Vorlauf vom Kp.₁₃ 105—145° (der nicht näher untersucht wurde) und die reine γ -Keto-*n*-kapronsäure vom Kp.₁₁ 147 bis 150° (42 g entsprechend ca. 67% der Theorie, bezogen auf den Ester). Der Schmelzpunkt dieser Säure, die sich als nicht hygroskopisch erweist, liegt bei 37—38° (korr.)⁷.

Zur Darstellung des noch nicht beschriebenen (γ -Keto-*n*-kapronsäure)-phenylhydrazons wird eine wässrige Lösung der Ketonsäure mit der berechneten Menge (im Vakuum frisch destilliertem) Phenylhydrazin ca. eine halbe Stunde auf der Maschine geschüttelt, das entstandene fast farblose Hydrazon sofort abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Dieses Rohprodukt, welches in sehr guter Ausbeute erhalten wird, kann ohne weiteres zur Reduktion verwendet werden. Beim Liegen an der Luft ist es leicht zersetzlich, hält sich aber im Vakuum über Schwefelsäure unter geringer Braunfärbung einige Wochen. Für die Analyse wurde ein Teil desselben aus einem Gemisch von 1 Vol. Benzol und 2 Vol. Petroläther mehrmals umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen farblosen Hydrazons liegt bei 73° (korr.).

0.1137 g Substanz gaben 12.40 cm³ N (17°, 749 mm).

Ber. für C₁₂H₁₆O₂N₂: N 12.73%.

Gef.: N 12.65%.

γ -Amino-*n*-kapronsäure.

Eine Lösung von 50 g des rohen Hydrazons in 500 cm³ Alkohol und 125 cm³ Wasser wird nach Zusatz von 18 g amalgamiertem⁸ Aluminiumgrieß in einer mit Steigrohr versehenen Flasche ca. 72 Stunden auf der Maschine heftig geschüttelt. Danach wird von der Tonerde und etwas unverändertem Aluminiumgrieß durch einen großen BÜCHNER-Trichter (dreifaches Filter) unter schwachem Druck abgesaugt⁹, mit 50%igem Alkohol gewaschen, das völlig klare gelbliche Filtrat im Vakuum bei 30—40° auf ein kleines Volumen eingengt, nach Zusatz von etwas Wasser einige Male (zur vollständigen Entfernung des gebildeten Anilins) mit

⁷ Die Werte für den Schmelzpunkt der γ -Keto-*n*-kapronsäure schwanken nach verschiedenen Angaben der Literatur zwischen 32° und 40°.

⁸ Nach H. WISLICENUS und L. KAUFMANN, Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 1325.

⁹ E. FISCHER und R. GROH (l. c.) empfehlen, bei der Darstellung der γ -Amino-valeriansäure zur Trennung von dem Niederschlag zu zentrifugieren. Wir finden, daß die Filtration, wie oben angegeben, keine Schwierigkeit bietet.

Äther ausgezogen und die wässrige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Als Rückstand erhält man die rohe braun gefärbte γ -Amino-*n*-kapronsäure (ca. 19 g). Zur Reinigung wird dieselbe in möglichst wenig Wasser gelöst, mit dem zirka dreifachen Volum Alkohol versetzt und mit viel Äther gefällt. Nach dem Absaugen, Waschen mit Alkohol-Äther (1 : 3) und Trocknen erhält man die Substanz farblos (14 g oder ca. 47% der Theorie). Durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges wird die Aminosäure ganz rein, als luftbeständige Kristallmasse gewonnen.

Die γ -Amino-*n*-kapronsäure schmilzt bei 180—181° (korr.) unter Aufschäumen (Wasserabspaltung). Sie löst sich in kaltem Wasser sehr leicht (mit neutraler Reaktion), in kochendem Alkohol schwer, in Äther und Benzol ist sie fast unlöslich.

0.1369 g Substanz gaben 0.2764 g CO₂ und 0.1267 g H₂O

0.1823 g „ „ 17.00 cm³ N (16°, 739 mm).

Ber. für C₆H₁₃O₂N : C 54.92, H 9.99, N 10.69%.

Gef.: C 55.06, H 10.35, N 10.71%.

Das Hydrochlorid der γ -Amino-*n*-kapronsäure erhält man durch Eindampfen der letzteren mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade. Man löst den sorgfältig getrockneten Rückstand in wenig absolutem Alkohol und versetzt mit viel absolutem Äther. Nach einigen Stunden scheidet sich das Hydrochlorid in farblosen schönen Kristallen aus, die sich als nicht hygroskopisch erweisen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 120 bis 121° (korr.). In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

0.0920 g Substanz gaben 0.0779 g AgCl.

Ber. für C₆H₁₄O₂NCl : Cl 21.16%.

Gef.: Cl 20.95%.

Das Chloroplatinat kann man durch Versetzen der konzentrierten wässrigen Lösung der salzsauren γ -Amino-*n*-kapronsäure mit Platinchlorid und Verdunsten über Chlorkalzium in Form von rotbraunen Kristallen, die nach dem Absaugen mit wenig absolutem Alkohol gewaschen werden, darstellen. Zur Reinigung löst man das Salz in Alkohol und fällt mit Äther. Es schmilzt unter Zersetzung bei 190—191° (korr.).

0.1377 g Substanz gaben 0.0402 g Pt.

Ber. für C₁₂H₂₈O₄N₂Cl₆Pt : Pt 29.04%.

Gef.: Pt 29.19%.

Die *N*-Benzoyl- γ -amino-*n*-kapronsäure wird durch Benzoylieren der Aminosäure nach SCHOTTEN-BAUMANN leicht und in sehr guter Ausbeute gewonnen. Um die gleichzeitig gebildete Benzoesäure zu entfernen, digeriert man das getrocknete Säuregemisch mit Äther und kristallisiert aus Wasser um. Die reine Säure löst sich wenig in kaltem Wasser, Äther und Chloroform, leicht in kaltem Alkohol, in heißem Wasser und Chloroform, sie ist schwer löslich in heißem Benzol, sehr schwer in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 146·5—147° (korr.).

0·1234 g Substanz gaben 0·2980 g CO₂ und 0·0791 g H₂O

0·3006 g „ „ 15·40 cm³ N (17°, 752 mm).

Ber. für C₁₃H₁₇O₃N: C 66·34, H 7·29, N 5·96%.

Gef.: C 65·86, H 7·17, N 5·97%.

Der γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure-methylester bildet sich leicht beim Kochen der Säure mit einem großen Überschuß von Methanol und etwas konzentrierter Schwefelsäure. Nach Abdestillieren des Methanols im Vakuum und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Sodalösung scheidet sich der Methylester erst ölig ab, erstarrt aber nach einigen Minuten. Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt der Körper bei 87·5° (korr.).

4·545 mg Substanz gaben 11·195 mg CO₂ und 3·170 mg H₂O.

Ber. für C₁₄H₁₉O₃N: C 67·43, H 7·69%.

Gef.: C 67·18, H 7·80%.

α' -Äthyl- α -pyrrolidon.

Erhitzt man die γ -Amino-*n*-kapronsäure vorsichtig in einem Destillierkolben, so geht zuerst Wasser über, dann destilliert bei ca. 258° (Metallbad 270°) langsam und regelmäßig ein Öl. Im Kolben bleibt ein minimaler braunschwarzer Rückstand. Das Destillat wurde mit Kaliumkarbonat geschüttelt, von der wässrigen Lösung getrennt, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet¹⁰. Nach Verjagen des Äthers destilliert das α' -Äthyl- α -pyrrolidon konstant bei 256—257°, erleidet aber dabei eine geringe Zersetzung, worauf eine schwache Braunfärbung des Destillates hindeutet. Bei der Destillation im Vakuum geht es ganz farblos und unzersetzt über,

¹⁰ Es ist vielleicht vorteilhafter, das Äthylpyrrolidon ohne Anwendung von Kaliumkarbonat bloß durch Vakuumdestillation vom Wasser zu befreien.

Kp., 130°. Das Äthylpyrrolidon ist eine fast geruchlose, ziemlich viskose Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol, Äther leicht löst. Beim Einkühlen in Eis erstarrt es bald. Da es sehr hygroskopisch ist, wurde zur Bestimmung des Schmelzpunktes ein Teil im Vakuum in ein Röhrchen destilliert und letzteres sogleich abgeschmolzen. Der Schmelzpunkt wurde unter sehr langsamem Erwärmen bei 22° (korr.) gefunden. Für das spezifische Gewicht (SPRENGEL-OSTWALDSCHES Pyknometer von ca. 1.3 cm³ Inhalt) ergab sich $d_4^{13.7} = 1.026$, für $n_D^{13.7}$ der Wert 1.4800. Ber. $RM = 31.32$, Gef. $RM = 31.32$.

0.1774 g Substanz gaben 0.4107 g CO₂ und 0.1500 g H₂O.

Ber. für C₆H₁₁ON: C 63.66, H 9.81 %.

Gef.: C 63.14, H 9.46 %.

Leitet man in eine Lösung von Äthylpyrrolidon in absolutem Äther trockenen Chlorwasserstoff ein, so wird das *Hydrochlorid* desselben ausgefällt. Es scheint an der Luft sehr rasch Wasser anzuziehen.

Das *Chloraurat* konnte nicht rein erhalten werden. Es scheint äußerst zerfließlich und in Wasser, Alkohol, Azeton leicht löslich zu sein.

Das *Chloroplatinat* erhält man durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung der Komponenten oder, wenn es nicht auskristallisiert, aus dem Rückstand nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure durch Reiben mit einem Glasstab. In letzterem Falle stellt es eine rotbraune harte Kristallmasse vor. Nach dem Pulverisieren wird es wiederholt mit absolutem Äther digeriert und gewaschen, danach im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist etwas hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. In zugeschmolzener Kapillare erhitzt, sintert es von ca. 113° an, schmilzt bei 125—127° unter geringer Zersetzung zu einer rotbraunen Flüssigkeit und zersetzt sich unter Schwärzung bei ca. 135°.

0.1274 g Substanz gaben 0.0389 g Pt.

Ber. für C₁₂H₂₄O₂N₂Cl₆Pt:Pt 30.69 %.

Gef.: Pt 30.53 %.

Mit Kaliumwismutjodid und Kaliumquecksilberjodid gibt das Äthylpyrrolidon in schwach salzsaurer Lösung Niederschläge.

Hexazyanokobaltisäure und Methylalkohol

Von

FRANZ HÖLZL

(Nach Versuchen mit ALFRED SALLMANN)

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Februar 1931)

§ 1. *Hexazyanokobaltisäure bildet mit Methylalkohol eine kristalline Additionsverbindung $H_3[Co(CN)_6] \cdot 2 CH_3OH$.*

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹ wurde ausgeführt, daß aus einer absolut äthylalkoholischen Lösung der Hexazyanokobaltisäure durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas ein kristallines Produkt gefällt wird, welches aus einem Molekül der komplexen Säure und drei Molekülen Äthylalkohol besteht.

Bei Verwendung von Methylalkohol wurden nunmehr in analoger Weise aus Hexazyanokobaltisäure Kristalle gewonnen, die bei höherer Temperatur leicht verwittern und bei anhaltendem, vorsichtigem Trocknen in die freie Komplexsäure übergehen.

Die Analyse der alkoholhaltigen Substanz ergab

22.70% CH_3OH (Trockenverlust), während sich
22.62% CH_3OH für $H_3[Co(CN)_6] \cdot 2 CH_3OH$

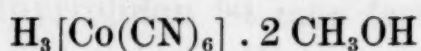
berechnen.

Aus dem hygroskopischen Trockenrückstand erhält man durch Behandlung mit Methylalkohol das Alkoholat zurück.

Die wässrige Lösung der Methylalkohol-Säure-Verbindung zeigt die typischen Reaktionen der Hexazyanokobaltisäure. Sie läßt sich wie diese gegen Phenolphthalein mit Lauge dreibasisch scharf titrieren. Die Bindung zwischen Säure und Alkohol ist demnach nur eine schwache.

Die Zusammensetzung und das bisher beschriebene Verhalten der Additionsverbindung läßt sich mithin vorläufig durch die Formel

¹ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 243.



zum Ausdruck bringen.

§ 2. Das Dialkoholat $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ geht bei der Verwitterung in das Monoalkoholat $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ und schließlich in die freie Säure $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ über.

Zur Feststellung weiterer Additionsverbindungen zwischen Hexazyanokobaltisäure und Methylalkohol wurde der Verwitterungsprozeß $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ tensimetrisch verfolgt.

Zu diesem Zweck wurde zunächst der Dampfdruck des analysenreinen Dialkoholats und hierauf der des mehr oder minder verwitterten Produktes bestimmt. Die Verwitterung wurde durch mäßiges Erwärmen der fein zerriebenen und gleichmäßig verteilten Substanz im Vakuum hervorgerufen. Der Verwitterungsgrad der Probe wurde vor der Messung aus dem Gewichtsverlust orientierend ermittelt und nach dem Versuch durch Titration eines Teiles der verwendeten Substanzmenge genau bestimmt. Der maßanalytisch gefundene Alkoholgehalt bestimmt das Gleichgewicht bei gegebener Temperatur und wurde in die unten angeführten Tabellen aufgenommen.

Zur Dampfdruckmessung wurde ein Differential-Tensimeter, dessen eine Kugel mit der Probe beschickt war, während die zweite Kugel konzentrierte Schwefelsäure enthielt, verwendet. Als Sperrflüssigkeit diente metallisches Quecksilber.

Tabelle 1.

 $t = 25^\circ \text{C.}$

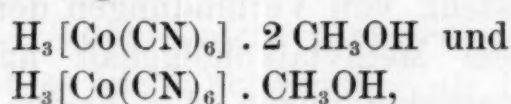
Graphische Darstellung Fig. 1.

Alkoholgehalt		Druck in mm Hg	Zusammensetzung des Alkoholats
vor dem Versuch	nach dem Versuch		
M o l			
2·00	1·78	76·0	} $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$
1·22	1·12	75·5	
1·42	1·20	76·0	
1·39	1·22	76·0	
0·99	0·87	29·5	} $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot 1 \text{CH}_3\text{OH}$
0·82	0·60	30·0	
0·22	0·10	29·0	

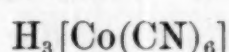
Der aus Glas hergestellte Apparat wurde zur Vermeidung eines weiteren Alkoholverlustes der eingeschlossenen Substanz stark abgekühlt, mit einer rasch wirkenden Luftpumpe auf etwa 0.4 mm Gesamtdruck evakuiert und in diesem Zustand rasch zugeschmolzen. Die Gleichgewichtseinstellung wurde in einem Thermostaten verfolgt und der Dampfdruck unmittelbar in mm Hg ohne Korrektur abgelesen und in die Tabellen aufgenommen.

Die Tabelle 1 bringt die Ergebnisse für $t = 25^{\circ} \text{C}$ und einen Gehalt von 0 bis 2 Molekülen Methylalkohol für ein Molekül Hexazyanokobaltisäure. Die Einwaagen betrugen 0.4 bis 0.5 g.

Auf Grund dieser Messungen bestehen bei 25°C nur zwei Alkohol-Säure-Verbindungen.



von denen die letztangeführte ohne Bildung eines Zwischenproduktes aus der ersteren entsteht und unter weiterer Alkoholabgabe unmittelbar in die freie Säure



übergeht.

§ 3. Innerhalb des Temperaturgebietes $263^{\circ} < T < 303$ ändert sich der Dampfdruck der Verbindungen $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ stetig mit der Temperatur.

Tabelle 2.
Graphische Darstellung Fig. 2.

Temperatur t in Celsius	Dampfdruck der Verbindung		
	CH_3OH^2	$[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
	in mm Hg	in mm Hg	in mm Hg
-10°	15.5	10.0	1.0
0°	29.6	21.0	4.0
$+10^{\circ}$	54.7	37.5	10.0
$+20^{\circ}$	96.0	60.0	21.0
$+25^{\circ}$	—	76.0	30.0
$+30^{\circ}$	160.0	94.0	41.0

Zu den Messungen, deren Resultate die Tabelle 2 bringt, wurde teils das unverwitterte Alkoholat, teils dessen Verwitterungsprodukt mit weniger als 12.8% CH_3OH verwendet. Der

² RAMSEY und YOUNG, Phil. Trans. London 178 A, S. 313.

Dampfdruck wurde bei -10° , 0° , $+10^{\circ}$, $+20^{\circ}$, $+25^{\circ}$ und $+30^{\circ}$ C bestimmt.

Die Dampfdruckkurven der beiden Alkoholate verlaufen in dem angegebenen Gebiet stetig und ohne sich zu überschneiden, so daß innerhalb dieses Temperaturintervalls auf keine Umwandlung der beiden Additionsverbindungen zu schließen ist. (Zu Vergleichszwecken wurden auch die Dampfdrucke des reinen Methylalkohols im Temperaturbereich -10° bis $+30^{\circ}$ angegeben.)

§ 4. *Additionsverbindungen der Hexazyankobaltisäure mit mehr als zwei Molekülen Methylalkohol wurden nicht nachgewiesen oder hergestellt.*

Um die Existenz von Verbindungen der Hexazyankobaltisäure mit höherem Methylalkoholgehalt nachzuweisen, wurde versucht, Additionsverbindungen der beiden Komponenten bei tiefer Temperatur darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde die komplexe Säure in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, wobei die Konzentration derartig gewählt wurde, daß beim Abkühlen der Lösung auf -40° C noch keine Ausscheidung von festem Bodenkörper erfolgte. Beim Einengen dieser Lösung unter Beibehaltung der angegebenen tiefen Temperaturen kristallisiert eine Verbindung aus, die rasch abgesaugt und kurz mit kaltem Methylalkohol (ca. -20° C) gewaschen wurde. Sie wurde sofort in dicht schließenden Wägegäschchen eingewogen und nach dem Lösen in Wasser mit Lauge gegen Phenolphthalein titriert.

Die Analyse ergab bei einer Einwaage von 0.1771 g Substanz einen Verbrauch von 18.76 cm^3 0.1 n. Natronlauge, während sich für die gleiche Menge Dialkoholat 18.82 cm^3 0.1 n. Natronlauge berechnen.

Mithin scheidet sich auch bei der angegebenen tiefen Temperatur kein höheres Methylalkoholat der Hexazyankobaltisäure, sondern $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ aus.

§ 5. *Die angeführten Verbindungen der Hexazyankobaltisäure mit Methylalkohol sind als primäres und sekundäres Methoxoniumsalz der Säure aufzufassen.*

Bereits früher habe ich auf die Möglichkeit der Bildung von Alkoxoniumsalzen hingewiesen³, in welcher die Ursache der Hexazyankobaltisäure-Alkohol-Bindung gelegen sein konnte.

³ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 241, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 241.

Diese Auffassung führt auf Untersuchungen ähnlicher Stoffe durch BAEYER und VILLIGER zurück, die Additionsverbindungen von Amylalkohol und Hexazyanoferrisäure⁴, von Borneol und Hexazyanokobaltisäure⁴ u. a. m. als Oxoniumverbindungen betrachten und stützt sich auf eigene Beobachtungen des Verhaltens von Hexazyanoferro-^{5 6} und Hexazyanokobaltisäure⁷ gegen primäre Alkohole.

Die vorliegende Erweiterung dieser Untersuchungen zeigt u. a., daß nur zwei Alkoholate oder Methoxoniumsalze der dreibasischen komplexen Zyanosäure bestehen, die als deren primäres und sekundäres Salz aufgefaßt werden können. Die Existenz des hypothetischen Trialkoholats oder tertiären Methoxoniumsalzes $[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{H} \cdot \text{OHCH}_3)_3$ konnte nicht nachgewiesen werden (§ 4). Meines Erachtens ist es nicht notwendig, als Ursache für den negativen Ausfall der Isolierungsversuche dieser Verbindung deren geringe Kristallisationstendenz oder hohe Löslichkeit anzunehmen. Es scheint vielmehr infolge des nur äußerst schwach basischen Charakters des amphoteren Methylalkohols und der geringen Stärke der dritten Säurevalenz des Zyanokomplexes nicht zur Bildung von tertiärem Salz zu kommen. Hiemit stimmt völlig überein, daß die Hexazyanokobaltisäure mit den höheren, durch die Einführung von CH_2 -Gruppen positivierten Homologen des Methylalkohols Trialkoholate, also tertiäre Alkoxoniumsalze, bildet. In diesem Umstand kann somit selbst ein Argument für die Richtigkeit des Erklärungsversuches für die Alkoholhexazyanokobaltisäure-Bindung gesehen werden.

Ebenso steht das Vorliegen von Verbindungen der Säure mit Methylalkohol, die sich untereinander nur um den Gehalt eines Alkoholmoleküls unterscheiden, sowie die Existenz der äquimolaren Verbindung (des primären Salzes $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_2 \cdot [\text{H} \cdot \text{OHCH}_3]$) mit der angeführten Auffassung in vollkommenem Einklang, so daß hierin ein weiteres Beweisstück für ihre Zweckmäßigkeit vorliegt.

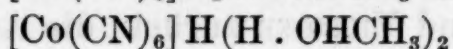
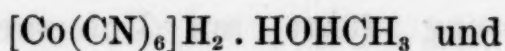
Somit sind die beiden Additionsverbindungen als primäres und sekundäres Methoxoniumsalz der Hexazyanokobaltisäure

⁴ A. v. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 2691.

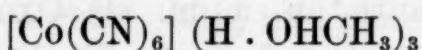
⁵ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 1115, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1929, S. 1115.

⁶ A. v. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 1203.

⁷ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ l. c.



beschrieben und die Nichtexistenz des tertiären Salzes



auf die mangelnde basische Betätigung des Ampholyten Methylalkohol mit der schwachen dritten Säurevalenz der komplexen Säure zurückgeführt.

§ 6. *Sekundäres Methoxoniumhexazyankobaltiat löst sich innerhalb der Temperaturgrenzen $-10^\circ < t < +65^\circ$ ohne Umwandlung in absolutem Methylalkohol.*

Die Löslichkeitsverhältnisse von $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H} \cdot (\text{H} \cdot \text{OHCH}_3)_2$ in absolutem Methylalkohol sind in der Tabelle 3 enthalten. Die gelöste Menge des Salzes wurde nach dem Verdünnen der genommenen Probe mit Wasser durch Titration mit 0.1 n. Natronlauge gegen Phenolphthalein bestimmt. In derselben Weise wurde die Zusammensetzung des Bodenkörpers nach dem Absaugen der Lösung und kurzem Waschen mit Methylalkohol von entsprechender Temperatur ermittelt.

Tabelle 3.
Graphische Darstellung Fig. 3.

Temperatur in Celsius	Gelöste Salzmenge in 100 cm ³		Bodenkörper
	a ^s	b ^s	
-10°	28.2 g		} $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}(\text{HOHCH}_3)_2$
- 5°	34.1 g		
- 2°	40.9 g		
+ 0°	—	35.8 g	
+ 5°	49.9 g		
+15°	64.3 g		
+25°	79.9 g	60.4 g	
+35°	94.5 g		
+45°	116.0 g	80.5 g	
+53°	140.0 g		
+60°	180.0 g		
+65°	207.0 g	120.0 g	

Die Schwierigkeit der Löslichkeitsbestimmungen liegt in der begrenzten Haltbarkeit der Lösungen (§ 7). Es mußte mithin eine möglichst rasche Gleichgewichtseinstellung der Systeme

^s a in „käuflchem“ abs. Methylalkohol, b in Methylalkohol der durch Kochen und Destillieren über gebranntem Kalk frisch getrocknet wurde.

durch Verwendung von fein gemahlenem Material und lebhaftes Schütteln der Versuchsgefäße erstrebt werden. Wie aber aus den späteren Paragraphen hervorgeht, tritt besonders bei höherer Temperatur rasch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der methylalkoholischen Lösungen ein, die nach den vorliegenden Erfahrungen bereits im vorstationären Zustand der Lösungsgleichgewichte Säure-Alkohol in die Grenzen der Nachweisbarkeit treten kann.

Dennoch lassen die Zahlen deutlich erkennen, daß die Löslichkeit der komplexen Säure in Methylalkohol mit steigender Temperatur stark und *ohne* Unstetigkeit zunimmt, so daß aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve (Fig. 3) auf keine Umwandlung des Methoxoniumsalzes geschlossen werden kann. Diesen Schluß bestätigen die Analysen des Bodenkörpers.

§ 7. *Die methylalkoholische Lösung der Hexazyanokobaltisäure erleidet mit der Zeit eine gesetzmäßige Änderung des Säuretiters.*

Werden methylalkoholische Lösungen der Hexazyanokobaltisäure längere Zeit bei höherer Temperatur verwahrt, so scheiden sie allmählich einen rötlichen bis violetten Bodenkörper aus. Um das Wesen dieser Veränderung zu erfassen, wurden zunächst Titrationsversuche angestellt.

Das sekundäre Methoxoniumsalz wurde genau abgewogen und hierauf mit überschüssigem Methylalkohol in Bombenrohre eingeschmolzen und das System (zur Vervollständigung früherer Versuche⁹⁾ im Dampfraume eines siedenden Wasserbades sich selbst überlassen. Nach Ablauf bestimmter Zeiten wurden die Rohre geöffnet und ihr Inhalt mit Wasser in einen Kolben gespült und unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit 0.1 n. Natronlauge titriert.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. Der Fortschritt der Reaktion ist aus L/E (Laugeverbrauch/Einwaage) zu ersehen. Durch Multiplikation dieses Quotienten mit F werden Zahlenprodukte erhalten, die vom Anfangswert 100 gesetzmäßig absinken und die Änderung des Säuretiters unmittelbar in Prozenten angeben.

⁹ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ l. c.

Tabelle 4.

Graphische Darstellung Fig. 4. $t = \sim 98^\circ$.

Einwaage E in g	Alkohol- zusatz in cm^3	Versuchs- dauer in Stunden	0.1 n -Lauge- verbrauch L in cm^3	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$
1 Millimol	0	0	30.0	106.3	100.0
0.1384	1.5	0.5	13.80	99.7	93.8
0.1393	1.5	0.5	13.90	99.8	93.8
0.1352	1.5	1	12.45	92.1	86.6
0.1361	1.5	1	12.54	92.1	86.7
0.1372	1.5	2	11.06	80.6	75.9
0.1390	1.5	2	11.23	80.8	76.0
0.1522	1.5	3	10.80	71.0	66.8
0.1552	1.5	3	11.00	70.9	66.7
0.1322	1.5	4	8.18	61.9	58.2
0.1344	1.5	4	8.32	61.9	58.3
0.1243	1.5	5	6.75	54.7	51.5
0.1232	1.5	5	6.71	54.5	51.2
0.1274	1.5	6	5.96	46.9	44.0
0.1221	1.5	6	5.68	46.5	43.8
0.1258	1.5	7	5.35	42.5	40.0
0.1187	1.5	7	5.10	43.0	40.4
0.1423	1.5	8	5.51	38.7	36.4
0.1491	1.5	8	5.82	39.0	36.7
0.1219	1.5	10	4.29	35.2	33.1
0.1236	1.5	10	4.30	34.8	32.7
0.1246	1.5	12	3.99	32.0	30.1
0.1268	1.5	12	4.03	31.8	29.9
0.1346	1.5	16	3.92	29.1	27.4
0.1316	1.5	16	3.82	29.1	27.4
0.1469	1.5	20	4.00	27.2	25.6
0.1470	1.5	20	4.02	27.3	25.7
0.1505	1.5	24	3.89	25.8	24.3
0.1246	1.5	24	3.24	26.0	24.5
0.1428	1.5	30	3.62	25.3	23.8
0.1439	1.5	30	3.65	25.4	23.9
0.1252	1.5	47	3.06	24.4	23.0
0.1292	1.5	47	3.22	24.1	22.7
0.1486	1.5	55	3.46	23.3	21.9
0.1501	1.5	55	3.48	23.2	21.8
0.1246	1.5	71	2.83	22.7	21.4
0.1259	1.5	71	2.88	22.8	21.5
0.1305	1.5	95	2.81	21.5	20.3
0.1230	1.5	120	2.70	21.4	20.2
0.1350	1.5	140	2.85	21.2	19.9
0.1412	1.5	160	3.00	21.3	20.0

Der Säuretiter der bei Siedetemperatur des Wassers verwahrten absolut methylalkoholischen Hexazyanokobaltisäurelösungen geht mit der Zeit stetig zurück und wird nach einigen Tagen mit etwa einem Fünftel des ursprünglichen Wertes annähernd konstant.

§ 8. Die Titerabnahme der alkoholischen Komplexsäurelösung wird durch Veresterung der koordinativ gebundenen Blausäure verursacht.

Beim andauernden Erwärmen der Systeme Methylalkohol-Hexazyanokobaltisäure fällt alsbald ein rosa bis violett gefärbter Bodenkörper aus. Die Farbe der Lösung ändert sich hierbei nur unmerklich. Hingegen tritt ein stets zunehmender Isonitrilgeruch auf, der sowohl der Lösung als auch dem Bodenkörper anhaftet. Auf Zusatz von Lauge tritt verstärkte Isonitrilentbindung ein.

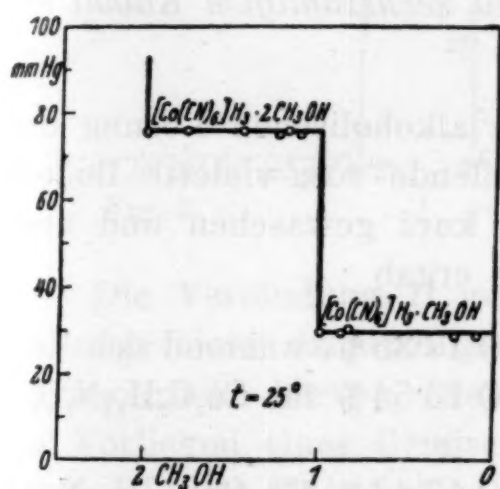
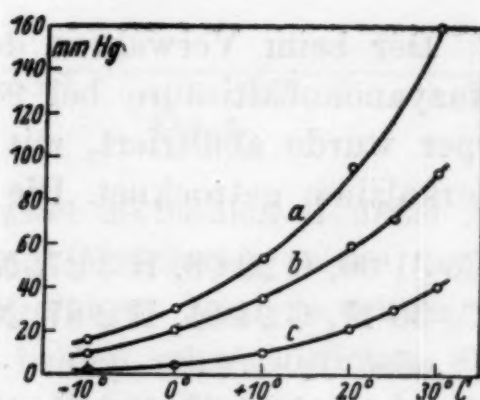


Fig. 1.

Fig. 2¹².

Die quantitative Untersuchung dieser Erscheinung ergab in Übereinstimmung früherer eigener Beobachtungen¹⁰, daß eine dem Säuretiterverlust äquivalente Bildung von Isonitril stattfindet. Als Beleg dienen die am Gesamtsystem (Lösung + Bodenkörper) ausgeführten Analysen. Der Rückgang des Titers wurde durch Titration mit Lauge, die entstandene Menge Isonitril nach GUILLEMARD¹¹ bestimmt. Isonitril wurde hierbei durch Kochen mit 30%iger Natronlauge in Freiheit gesetzt und in einen mit ver-

¹⁰ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ l. c.

¹¹ GUILLEMARD, Ann. chim. phys. 14, 1908, S. 311.

¹² a Dampfdruck des reinen Methylalkohols, b der Verbindung $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, c der Verbindung $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

dünnter Schwefelsäure beschickten Kjeldahl-Kolben überdestilliert. Hierin wurde es durch konzentrierte Schwefelsäure verseift und das entstandene Methylamin nach Zusatz von Natronlauge in eine Vorlage getrieben und mit 0.1 n. Salzsäure gegen Methylrot titriert. Die Tabelle 5 bringt eine Gegenüberstellung der Resultate.

Tabelle 5.

Erhitzungsdauer 6 Stunden.	$t = \sim 98^\circ \text{C.}$
Titerabnahme, bezogen auf HCN als N_2	8.34% 8.39%
Isonitrilzunahme als N_2	8.31% 8.19%

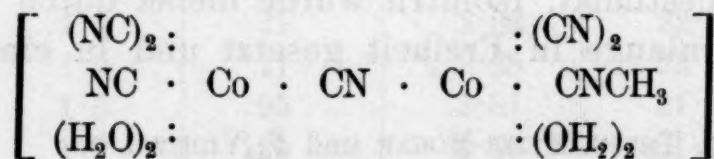
Aus der Übereinstimmung des Säuretiterverlustes mit dem Gewinn an Isonitril geht hervor, daß beim Erwärmen der methylalkoholischen Hexazyankobaltisäurelösungen die koordinativ gebundene Blausäure zu Methylisonitril verestert wird.

§ 9. Bei der Veresterung der koordinierten Blausäure (§ 8) entstehen isonitrilhaltige Komplexe mit sechszähligen Kobalt als Zentralatom.

Der beim Verwahren der methylalkoholischen Lösung der Hexazyankobaltisäure bei 98° ausfallende rosa-violette Bodenkörper wurde abfiltriert, mit Wasser kurz gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Die Analyse ergab

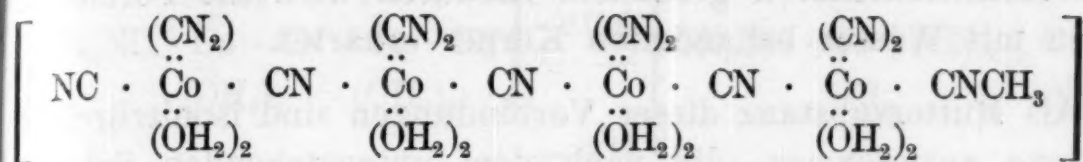
- Co 31.00, C 23.08, H 3.27, N 25.30, O 17.35 %, während sich
- a) Co 30.47, C 24.81, H 2.87, N 25.32, O 16.54 % für $\text{Co}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4$
oder
- b) Co 32.15, C 22.93, H 2.61, N 24.84, O 17.46 % für $\text{Co}_4\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_{13}\text{O}_8$
berechnen.

Die Auflösung der Bruttoformel $\text{Co}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4$ führt unter Berücksichtigung der vorliegenden Versuchsverhältnisse zur Aufstellung einer zweikernigen Formel, in der die beiden sechszähligen Kobaltkernatome durch eine einfache μ -Zyanobrücke verbunden sind. Die Wassermoleküle sind koordinativ gebunden. Das folgende Formelbild I



weist unter den möglichen Anordnungen der Liganden einen hohen Symmetriegrad auf.

Die Analysenwerte nähern sich auch einigermaßen den Zahlen, die sich für b) $\text{Co}_4\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_{13}\text{O}_8$ berechnen. Diese Summenformel führt zur Aufstellung der Formel II:



welche einen ähnlichen Symmetriegrad wie das Formelbild I aufweist.

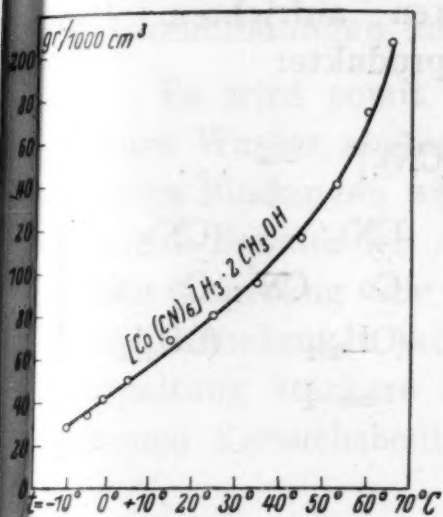


Fig. 3.

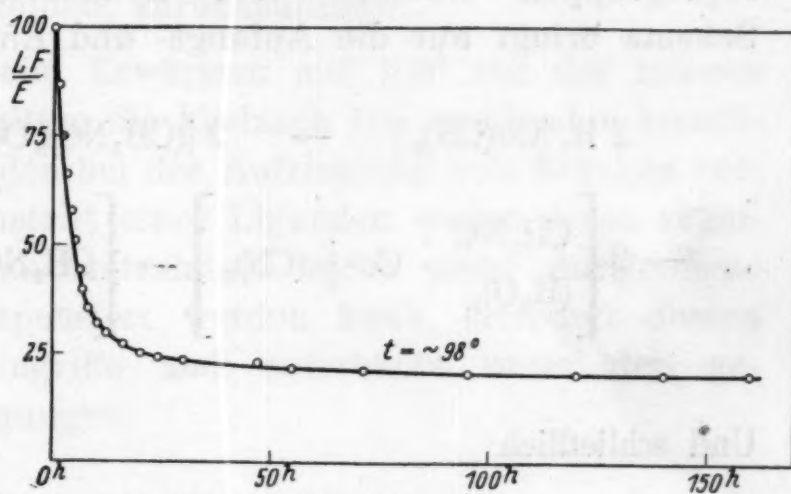


Fig. 4.

Die Verbindung II geht aus zwei Molekülen I unter Abspaltung eines Isonitrilliganden und Errichtung einer neuen μ -Zyanobrücke hervor. Die oben angeführte Analyse würde für das Vorliegen eines Gemisches der beiden schwerlöslichen Substanzen I und II sprechen. Auf eine Umwandlung von I \rightarrow II unter dem Einfluß von Wasser weist die Untersuchung des einige Zeit mit Wasser behandelten Bodenkörpers hin. Gefunden:

Co 31.95%, C 22.75%, H 3.31%, N 25.00%, O 16.99%.

Diese Werte stimmen mit den für $\text{Co}_4\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_{13}\text{O}_8$ berechneten Prozentsätzen

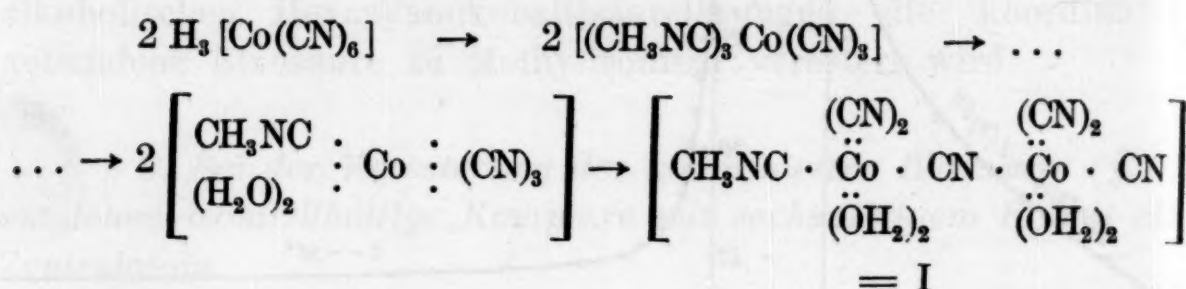
Co 32.15%, C 22.93%, H 2.61%, N 24.84%, O 17.46%

gut überein, so daß auf das Vorliegen einer Verbindung der angeführten Bruttoformel, die sich in das Formelbild II auflösen läßt, in praktisch reinem Zustand geschlossen werden kann.

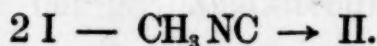
Entscheidend ist die Isonitrilbestimmung. Während in der Formel I $\text{Co} : \text{CH}_3\text{NC}$ sich wie 2 : 1 verhält und sich 3.62% Iso-

nitril berechnen, verlangt die Formel II das Verhältnis von 4:1 und 1.92% Isonitrilstickstoff. Bei der nach GUILLEMARD ausgeführten Analyse des mit Wasser gewaschenen Bodenkörpers wurden 2.11% Isonitrilstickstoff gefunden. Hiedurch wird die Formel II für den mit Wasser behandelten Körper erhärtet.

Als Muttersubstanz dieser Verbindungen sind isonitrilreiche Komplexe anzunehmen, die nach dem untenstehenden Schema aus Hexazyankobaltisäure entstehen und bei der Berührung mit Wasser (das sich bereits bei der Veresterung bildet), die Isonitril-liganden mehr oder weniger vollständig abgeben und durch Aquogruppen ersetzen oder Zyanobrücken aufrichten. Das Schema bringt nur die Anfangs- und Endprodukte:



Und schließlich



Die zunehmende Schwerlöslichkeit der Verbindungen mit steigender Anzahl von Kobaltkernatomen hemmt fortschreitend die Umwandlung in Komplexe mit noch mehr Kernen.

§ 10. Beim Erwärmen gehen die rosa gefärbten Verbindungen in violette Körper mit geringerem Wassergehalt über.

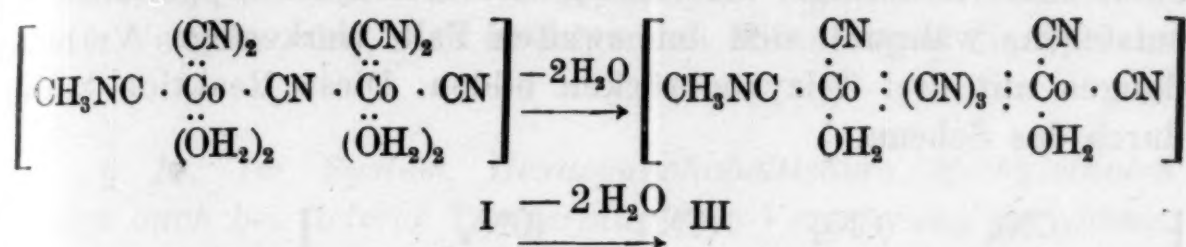
Zu dem folgenden Versuch wurde der Bodenkörper nur wenig mit Wasser behandelt. Eine mit ihm ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab 25.42% Stickstoff und spricht vorwiegend für das Vorliegen des Stoffes I.

Die Substanz wurde im Vakuum (15 mm) bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erwärmt. Der hierbei erzielte Gewichtsverlust betrug 8.80%. Für die Abgabe von zwei Molekülen Wasser aus $\text{I} = \text{Co}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4$ berechnen sich 9.30% Gewichtsabnahme.

Dieser Verlust entspricht der Hälfte des im Molekül gebundenen Wassers. Die festere Bindung der restlichen Wassermoleküle ist (was die in der Ebene geschriebenen Formeln des Bil-

4 : 1
führ-
rden
el II
iche
ema
mit
tril-
rch
Das

dungsschemas des tiefvioletten Körpers III aus I nicht erkennen lassen können)



auf die Unmöglichkeit komplexer Verbindungen mit sechs im Raume (Oktaeder) angeordneten Liganden mehr als dreifache Brückenbindungen zu bilden, zurückzuführen.

Es wird somit beim Erwärmen auf 100° aus der inneren Sphäre Wasser abgespalten; die hiedurch frei werdenden koordinativen Bindungen werden bei der Aufrichtung von Brücken verbraucht. Sobald der Austritt eines Liganden wegen deren räumlichen Lagerung um das Zentralatom nicht mehr durch neue Brückenbindungen kompensiert werden kann, erfordert dessen Abspaltung stärkere Eingriffe und unterbleibt unter den gegebenen Versuchsbedingungen.

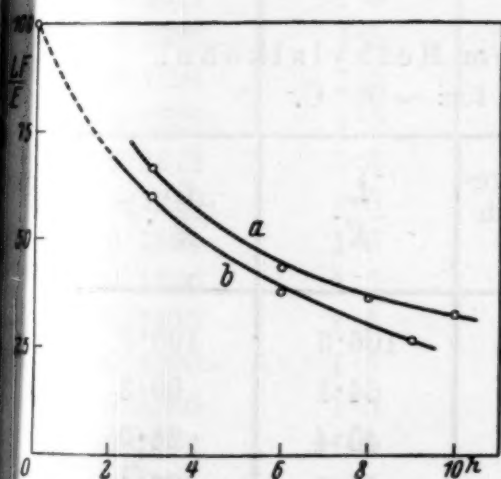
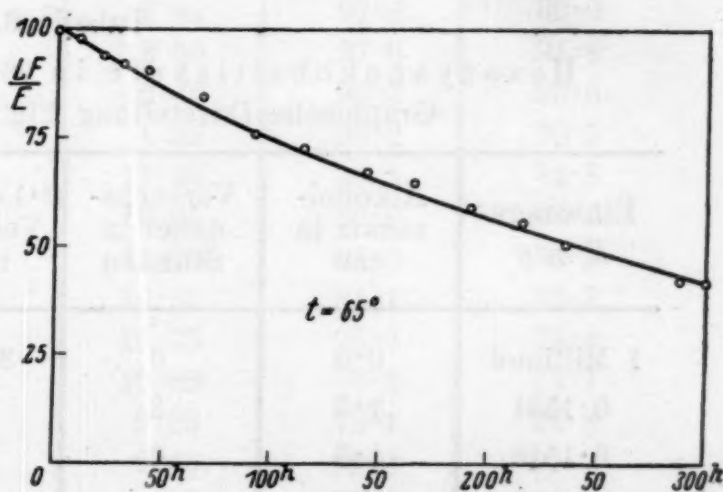
Fig. 5¹³.

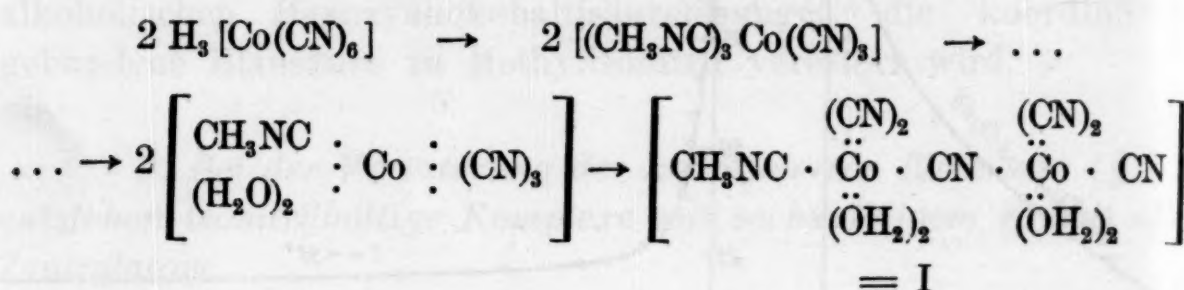
Fig. 6.

Die Existenz des Körpers III folgt aus dem oben angegebenen Gewichtsverlust und der Stickstoffbestimmung des violetten Körpers. Es wurden 28.53% N gefunden, während sich für III 28.08% berechnen. Mithin ist der Gewichtsverlust durch keine Isonitrilabspaltung, sondern nur durch den Austritt von Wasser verursacht.

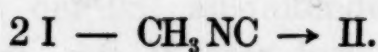
¹³ a System mit „absolutem“ Methylalkohol, b System mit 96%igem Methylalkohol.

nitril berechnen, verlangt die Formel II das Verhältnis von 4:1 und 1·92% Isonitrilstickstoff. Bei der nach GUILLEMARD ausgeführten Analyse des mit Wasser gewaschenen Bodenkörpers wurden 2·11% Isonitrilstickstoff gefunden. Hiedurch wird die Formel II für den mit Wasser behandelten Körper erhärtet.

Als Muttersubstanz dieser Verbindungen sind isonitrilreiche Komplexe anzunehmen, die nach dem untenstehenden Schema aus Hexazyankobaltisäure entstehen und bei der Berührung mit Wasser (das sich bereits bei der Veresterung bildet), die Isonitril-liganden mehr oder weniger vollständig abgeben und durch Aquogruppen ersetzen oder Zyanobrücken aufrichten. Das Schema bringt nur die Anfangs- und Endprodukte:



Und schließlich



Die zunehmende Schwerlöslichkeit der Verbindungen mit steigender Anzahl von Kobaltkernatomen hemmt fortschreitend die Umwandlung in Komplexe mit noch mehr Kernen.

§ 10. Beim Erwärmen gehen die rosa gefärbten Verbindungen in violette Körper mit geringerem Wassergehalt über.

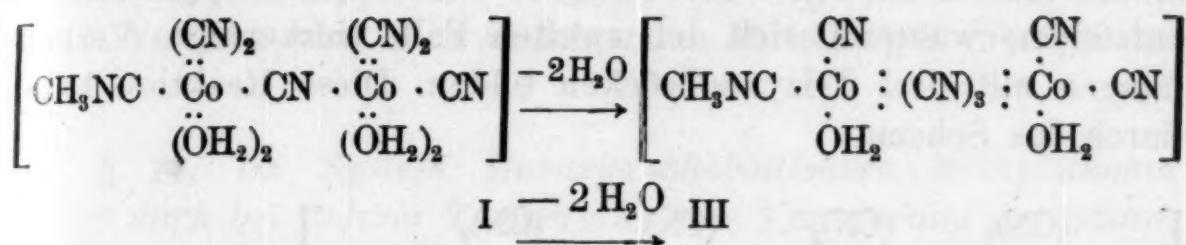
Zu dem folgenden Versuch wurde der Bodenkörper nur wenig mit Wasser behandelt. Eine mit ihm ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab 25·42% Stickstoff und spricht vorwiegend für das Vorliegen des Stoffes I.

Die Substanz wurde im Vakuum (15 mm) bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erwärmt. Der hierbei erzielte Gewichtsverlust betrug 8·80%. Für die Abgabe von zwei Molekülen Wasser aus $\text{I} = \text{Co}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4$ berechnen sich 9·30% Gewichtsabnahme.

Dieser Verlust entspricht der Hälfte des im Molekül gebundenen Wassers. Die festere Bindung der restlichen Wassermoleküle ist (was die in der Ebene geschriebenen Formeln des Bil-

4:1
führ-
rden
el II
iche
ema
mit
tril-
rch
Das

dingsschemas des tiefvioletten Körpers III aus I nicht erkennen lassen können)



auf die Unmöglichkeit komplexer Verbindungen mit sechs im Raume (Oktaeder) angeordneten Liganden mehr als dreifache Brückenbindungen zu bilden, zurückzuführen.

N

Es wird somit beim Erwärmen auf 100° aus der inneren Sphäre Wasser abgespalten; die hiedurch frei werdenden koordinativen Bindungen werden bei der Aufrichtung von Brücken verbraucht. Sobald der Austritt eines Liganden wegen deren räumlichen Lagerung um das Zentralatom nicht mehr durch neue Brückenbindungen kompensiert werden kann, erfordert dessen Abspaltung stärkere Eingriffe und unterbleibt unter den gegebenen Versuchsbedingungen.

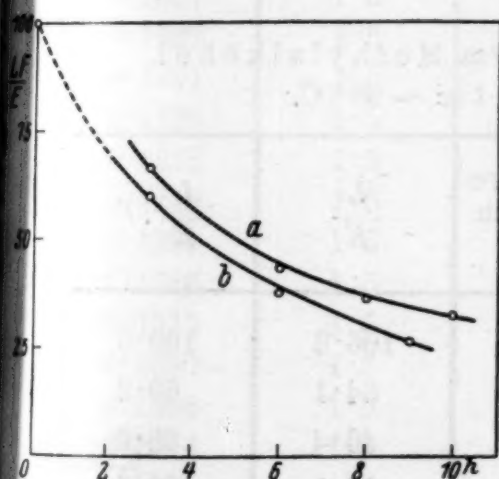
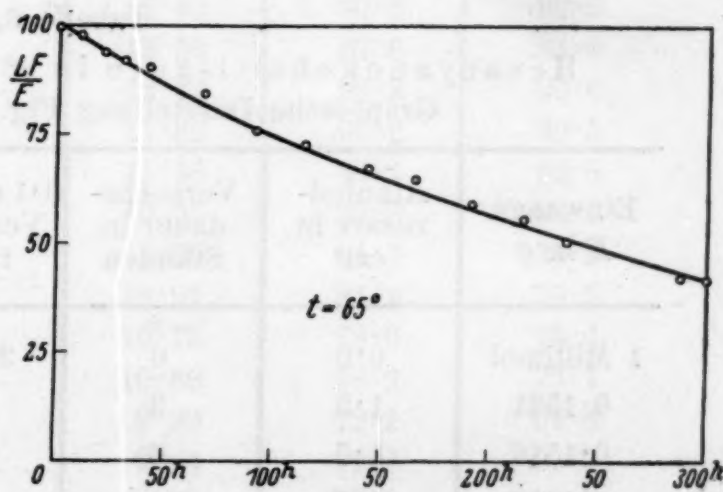
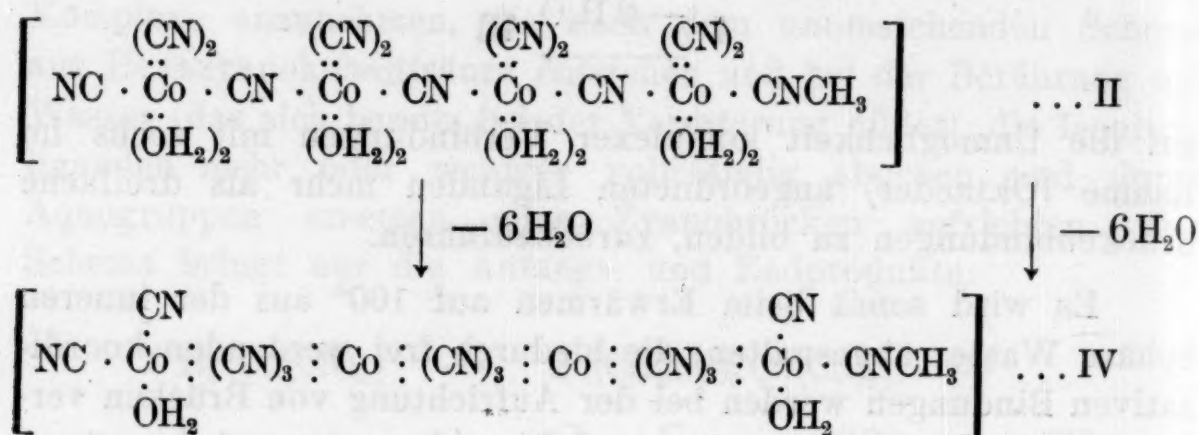
Fig. 5¹³.

Fig. 6.

Die Existenz des Körpers III folgt aus dem oben angegebenen Gewichtsverlust und der Stickstoffbestimmung des violetten Körpers. Es wurden 28.53% N gefunden, während sich für III 28.08% berechnen. Mithin ist der Gewichtsverlust durch keine Isonitrilabspaltung, sondern nur durch den Austritt von Wasser verursacht.

¹³ a System mit „absolutem“ Methylalkohol, b System mit 96%igem Methylalkohol.

Analog erfolgt beim Erwärmen des Körpers II eine Abspaltung von drei bzw. sechs Molekülen Wasser. Im ersten Fall kann eine vierkernige Verbindung mit drei Zyanodoppelbrücken entstehen, während sich im zweiten Fall vierkernige Verbindungen mit drei Trizyanobrücken bilden. Diese Reaktion kann durch das Schema



ausgedrückt werden.

§ 11. Die Veresterung der Hexazyankobaltisäure wird durch geringe, dem Alkohol beigemengte Wassermengen beschleunigt.

Tabelle 6.

Hexazyankobaltisäure in 96% igem Methylalkohol.
Graphische Darstellung Fig. 5. $t = \sim 98^\circ \text{C}$.

Einwaage E in g	Alkohol- zusatz in cm^3	Versuchs- dauer in Stunden	0.1 n-Lauge- Verbrauch in cm^3	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$
1 Millimol	0.0	0	30.00	106.3	100.0
0.1531	1.5	3	9.81	64.1	60.3
0.1516	1.5	6	6.11	40.4	38.0
0.1497	1.5	9	4.31	28.8	27.1

Der Vergleich der Tabellen 6 und 4 läßt erkennen, daß bei Zusatz von 4% Wasser zu Methylalkohol die Abnahme des Säuretiters rascher als in absolut alkoholischen Lösungen erfolgt. Das kann auf einer Beschleunigung der Veresterung beruhen. Es darf aber die Möglichkeit einer Nebenreaktion, die mit einem Rückgang des Säuretiters verbunden ist, nicht außer acht gelassen werden. Es kann die Abspaltung von freier Blausäure aus den Komplexen sein, die einen Verlust an titrierbarer Säure her-

vorrucht. Eine solche Abspaltung wurde bei den bereits öfters erwähnten Versuchen mit Hexazyanokobaltisäure und Äthylalkohol und besonders mit Propylalkohol tatsächlich beobachtet (l. c.). Von ihr wird auch in folgenden Mitteilungen die Sprache sein.

§ 12. *Im System Hexazyanokobaltisäure - Methylalkohol erfolgt auch bei tieferer Temperatur eine Veresterung der Säure.*

Die in der folgenden Tabelle 7 wiedergegebenen Zahlen zeigen, daß auch bei der Siedetemperatur des Methylalkohols die Bildung von Estern aus dem Alkohol und der Hexazyanokobalti-

Tabelle 7.

Hexazyanokobaltisäure in absolutem Methylalkohol.

Graphische Darstellung Fig. 6. $t = \sim 65^{\circ} \text{C.}$

Einwaage E in g	Alkohol- zusatz in cm^3	Versuchs- dauer in Stunden	0.1 n -Lauge- Verbrauch in cm^3	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$
1 Millimol	0.0	0	30.00	106.3	100.0
0.1256	1.5	10	13.11	104.4	98.2
0.1299	1.5	10	13.57	104.5	98.3
0.1368	1.5	21	13.68	100.0	94.1
0.1311	1.5	21	13.10	99.9	94.0
0.1321	1.5	30	12.92	97.8	92.0
0.1393	1.5	30	13.59	97.6	91.8
0.1291	1.5	42	12.43	96.3	90.6
0.1229	1.5	42	11.82	96.2	90.5
0.1272	1.5	67	11.46	90.1	84.8
0.1219	1.5	67	10.95	89.8	84.5
0.1361	1.5	91	11.06	81.3	76.5
0.1346	1.5	91	10.91	81.1	76.3
0.1375	1.5	114	10.73	78.0	73.4
0.1390	1.5	114	10.89	78.3	73.7
0.1386	1.5	143	9.99	72.1	67.8
0.1312	1.5	143	9.44	72.0	67.7
0.1301	1.5	165	8.99	69.1	65.0
0.1277	1.5	165	8.89	69.5	65.5
0.1328	1.5	191	8.43	63.5	59.7
0.1317	1.5	191	8.36	63.5	59.7
0.1277	1.5	215	7.59	59.7	56.1
0.1246	1.5	215	7.47	59.9	56.4
0.1249	1.5	237	6.77	54.2	51.0
0.1222	1.5	237	6.65	54.4	51.2
0.1273	1.5	288	5.79	45.5	42.8
0.1303	1.5	288	5.91	45.4	42.7
0.1368	1.5	300	6.05	44.2	41.6
0.1397	1.5	300	6.21	44.4	48.1

säure erfolgt. Auch bei dieser Temperatur kommt es zur Ausscheidung von rötlich-violetten Bodenkörpern, die das qualitative Verhalten der in den Paragraphen 9, 10 beschriebenen Körper zeigen. Zum Versuch wurde absoluter (Kalk getrockneter) Methylalkohol verwendet.

Wie die Tabelle zeigt, geht die Methylierung der Hexazyano-kobaltisäure bei 65° innerhalb des untersuchten Zeitintervalls stetig, jedoch mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit als bei der Siedetemperatur des Wassers vor sich.

§ 13. *Die Bildung isonitrilhaltiger Kobaltkomplexe im System Methylalkohol - Hexazyanokobaltisäure bei niederer Temperatur spricht für die Ableitung der Zyanoliganden in der komplexen Säure von der Isoform der Blausäure HNC.*

Die Veresterungsgeschwindigkeit der Hexazyanokobaltisäure in methylalkoholischer Lösung nimmt mit fallender Temperatur stark ab. Die bei 98 und 65° gemachten Beobachtungen lassen schließen, daß auch bei tieferer Temperatur diese Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft.

In der Mitteilung über die Alkylierung der Hexazyanokobaltisäure¹⁴ wurden einige Argumente angeführt, die für die Auffassung der Zyanoliganden in der untersuchten Säure als Abkömmlinge der Isoblausäure sprechen. Die Durchführung der Methylierung unter mildesten Bedingungen (Zusammenbringen der Säure und des Alkohols bei 65°) spricht abermals dafür, daß während dieser Reaktion keine auch nur vorübergehende Lösung der Zyanoliganden stattfindet, so daß das Resultat dieses Vorganges, die Bildung isonitrilhaltiger Komplexe, die Zyanoliganden als Ionen der Isoblausäure, die durch den zweiwertigen Kohlenstoff an das Zentralatom gebunden werden, identifiziert.

§ 14. *Der Verlauf der Säuretiter-Zeitkurve wird nur vorwiegend durch die Veresterung der Hexazyanokobaltisäure bestimmt. Die Bildung von Aquokomplexen wirkt auf den Titrationswert der Systeme in entgegengesetztem Sinne ein.*

Es soll für das Konstantwerden der Titrationswerte (Tab. 4, Fig. 4) nach etwa 100 Stunden eine Erklärung gegeben werden.

¹⁴ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss Wien (II b) 138, Supplement 1929, S. 253.

Laut § 8 wird im System Hexazyanokobaltisäure-Methylalkohol an Stelle eines verschwindenden Säureäquivalentes ein Molekül Isonitril gebildet. Die Analyse des nach 100 Stunden aus dem System isolierten Bodenkörpers zeigt, daß nach Ablauf dieser Zeit bereits sämtliche Säurevalenzen des Komplexes verestert sind. Dennoch weist die am Bodenkörper gesättigte Lösung samt diesem noch etwa ein Fünftel des ursprünglichen Titrationswertes gegen Phenolphthalein auf. Dieser Wert ändert sich auch nach Ablauf längerer Zeiten nur unwesentlich. Er bleibt praktisch konstant.

Diese Konstanz kann kaum als das Ergebnis der Einstellung des Veresterungsgleichgewichtes angesehen werden, da, wie erwähnt, im Bodenkörper bereits ein vollständig verestertes Produkt bzw. aus diesem sich ableitende Aquokomplexe vorliegen, die übrigens durch Ausfallen aus dem Gleichgewicht ausscheiden. Ihr Titer an veresterbarer Zyanosäure beträgt somit Null.

Hingegen enthalten die Verbindungen I und II zwei bzw. vier Aquoliganden im Molekül. Auf Grund der WERNER-PFEIFFER-SCHEN Theorie kommt den Aquokomplexen häufig saure Reaktion zu. Wie ich kürzlich nachweisen konnte¹⁵, sind Aquozyanokomplexe imstande, Wasserstoffion aus dem Wassermolekül abzuspalten. Zur Gruppe der Aquozyanokomplexe gehören auch die oben beschriebenen Bodenkörper I und II bzw. ihre aus Trizyanotrimethylisonitrilkobalt unter der Einwirkung des bei der Veresterung abgespaltenen Wassers entstandenen unmittelbaren Muttersubstanzen.

Es kann somit den auftretenden *Aquozyanokomplexen* eine bestimmte Rolle im Konstantwerden der Säuretitrationswerte oberhalb des Wertes Null (bei vollständiger Veresterung der Zyanosäure) zuerkannt werden, gegen welche die Möglichkeit der Herausbildung eines Veresterungsgleichgewichtes an Bedeutung zurücktreten muß.

Diese Verhältnisse werden noch weiter untersucht. Ebenso wird über den Einfluß der Verseifung von Isonitrilmolekülen, die durch Wasser aus dem Koordinationsraum verdrängt wurden, in einer demnächst erscheinenden Abhandlung über Hexazyanokobaltisäure-Äthyl- bzw. Propylalkohol gesprochen werden.

¹⁵ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 523.

§ 15. Zusammenfassung.

Hexazyanokobaltisäure löst sich in absolutem Methylalkohol innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls von -10 bis $+65^{\circ}$ C als sekundäres Methoxoniumsalz auf. Aus Dampfdruckmessungen folgt, daß diese Verbindung bei der Verwitterung in das primäre Salz und schließlich in die freie Komplexsäure übergeht.

Gegen die dritte nur schwache Valenz der Säure bestätigt Methylalkohol keine basischen Eigenschaften und bildet mithin kein tertiäres Methoxoniumhexazyanokobaltiat.

Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit der Säure in Methylalkohol stark und stetig zu.

Die methylalkoholischen Lösungen der Hexazyanokobaltisäure verändern sich mit der Zeit. Es tritt Säureveresterung ein (gemessen bei 98 und 65°), die durch Temperaturerhöhung und geringe Wassermengen beschleunigt wird. Die entstehenden isonitrilhaltigen Produkte tauschen unter dem Einfluß des freierwerdenden Wassers die Isonitrilliganden zum Teil gegen Aquogruppen aus und bilden mehrkernige isonitril- und wasserhaltige Zyanokomplexe mit sechszähligem Kobalt. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit fallen diese Körper aus und verhindern die Herausbildung homogener Veresterungsgleichgewichte.

Diese Komplexe spalten bei 100° im Vakuum nur teilweise die Aquoliganden ab. Hierbei gehen die mehrkernigen Verbindungen mit einfachen Zyanobrücken in solche mit dreifacher Zyanobrückenbindung über.

Die Isonitrilzyanoaquokomplexe besitzen saure Eigenschaften.

Der Übergang der Hexazyanokobaltisäure unter den angeführten milden Bedingungen in isonitrilhaltige Komplexe spricht für die Ableitung der Zyanoliganden der Komplexe von der Isoform der Blausäure HNC und deren Bindung durch das Kohlenstoffatom an das Zentralatom Kobalt.

Es sei mir hiemit gestattet, dem Institutsvorstand Herrn Prof. Dr. ANTON SKRABAL für die Förderung der Arbeit durch Überlassung von Raum und Apparatur und für die Erteilung wertvoller Ratschläge den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Über den Verlauf der Veresterung mit Mischanhydriden und Anhydridgemischen I

Von

ALEXANDER ROLLETT

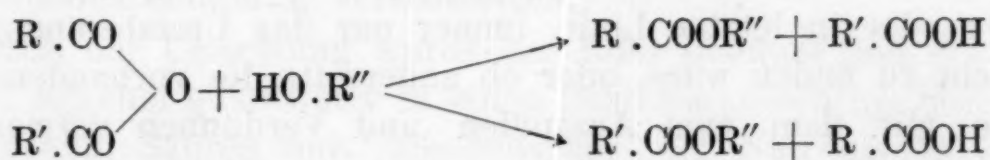
(Nach Versuchen von FELIX PAWLOVITSCH und FRANZ SCHOLZ)

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Februar 1931)

Während der Verlauf der Veresterung mit reinen Anhydriden bereits ziemlich weitgehend untersucht ist, ist dies bei den Mischanhydriden im allgemeinen noch nicht der Fall, trotzdem dieser nicht bloß von theoretischem, als auch in Hinblick auf die Darstellung vieler Anhydride mittels Essigsäureanhydrids, wobei häufig die intermediäre Bildung von Mischanhydriden zu beobachten ist, auch von praktischem Interesse ist, um so mehr, als sich die Möglichkeit bieten könnte, die Veresterung mit Mischanhydriden vom Typus des Ameisensäure-Essigsäureanhydrids durchzuführen, von denen wenigstens der eine Bestandteil als Reinanhydrid nicht bekannt bzw. nicht beständig ist.

Der formelmäßige Verlauf der Reaktion



läßt das endgültige Verhältnis der beiden Ester zueinander offen und wesentlich nur voraussehen, daß dieses von den Reaktionsbedingungen weitgehend abhängig sein dürfte.

Aus der Gleichung ergibt sich weiters, daß im Reaktionsprodukt zwei Säuren und zwei Ester zu erwarten sind. Für die Festlegung der Esterausbeute sind demnach mindestens:

1. beide Säuren oder beide Ester einzeln,
2. eine Säure und die Summe der Ester,
3. ein Ester und die Summe der Säuren

zu bestimmen.

Durch die vielen Fehlermöglichkeiten, die sich im Laufe der Arbeiten ergaben, war es jedoch wünschenswert bzw. notwendig, die Fälle 2 und 3 durch die Analyse eines dritten Bestandteiles, also der zweiten Säure oder des zweiten Esters, zu ergänzen, so

daß die gesamte Summe der Menge des verwendeten Mischanhydrides entsprechen sollte. Dieses Verfahren war besonders für die Ansätze mit mehr als einem Mol Alkohol erforderlich, da hier gleichzeitig noch eine zweite Reaktion, nämlich die Veresterung zwischen dem Alkohol und den entstandenen Säuren, vor sich geht.

Die Untersuchungen, die sich aus praktischen Gründen vorerst auf das Benzoessäure-Essigsäure-Mischanhydrid beschränkten, wurden zuerst durch gravimetrische Analyse der Benzoessäure im Ester durchgeführt, doch wurde diese Methode bald verlassen, da sie sich als zu langwierig erwies und anderseits keine gleichzeitige Bestimmung der Gesamtausbeute ermöglichte.

Nach einigen vergeblichen Versuchen hat sich nachstehendes Verfahren als das geeignetste erwiesen. In dem mit Alkohol verdünnten Reaktionsprodukt wurde zuerst mit alkoholischer $n/1$ Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator die Summe der freien Säure bestimmt und aus der nunmehr neutralen Lösung der Essigester abdestilliert, schließlich sowohl dieser als auch der zurückbleibende Benzoessäureester durch Verseifen bestimmt.

Für alle diese Untersuchungen waren es natürlich Grundfragen, ob einerseits unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Umesterung stattfindet, da in diesem Falle verschobene Werte oder in letzter Linie immer nur das Umesterungsgleichgewicht zu finden wäre, oder ob anderseits die vorhandene freie Säure mit dem zum Ausspülen und Verdünnen verwendeten Alkohol meßbar reagieren könne.

Die erste dieser Fragen ist auf Grund der Versuche in der Weise zu beantworten, daß eine merkliche Umesterung auch bei Temperaturen bis 190° und dreistündiger Einwirkungsdauer nicht über die Bestimmungsfehler hinausgeht, solange mit wasserfreien Reagentien gearbeitet wird. Die Verwendung von 92% Essigsäure in dem Ansatz Benzoessäureester + Essigsäure ergab bereits wesentliche Umesterung. Die Reaktion wurde nach beiden Richtungen hin untersucht.

Zur Beantwortung der zweiten Frage wurde eine alkoholische $n/5$ Essigsäurelösung hergestellt und bei Zimmertemperatur sofort nach dem Mischen, weiters nach einer Stunde und schließlich nach fünf Stunden Proben entnommen und titriert. Es ergab sich stets derselbe Laugenverbrauch, so daß auch diese Fehlermöglichkeit ausgeschaltet erscheint.

Nach mehrfachen Versuchen hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, das Mischanhydrid für jeden Ansatz gesondert im Reaktionsrohr selbst herzustellen, da dies die meiste Gewähr für ein möglichst unzersetztes Produkt gab. Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Methode aus dem Säurechlorid der einen und dem Natriumsalz der anderen Säure, u. zw. in dem speziellen Falle der leichteren Reinigung wegen aus Benzoylchlorid und wasserfreiem Natriumazetat, wobei auf die Entfernung des entstandenen Natriumchlorids verzichtet wurde, da seine Gegenwart für die weitere Reaktion belanglos, seine Abtrennung jedoch mit zu großen Zersetzungsgefahren verbunden war.

Das Benzoylchlorid wurde in tarierte dünnwandige Glasröhrchen hineindestilliert und abgeschmolzen gewogen, das Natriumazetat in gut verschlossenen Wägegläschen abgewogen und durch einen Glanzpapiertrichter möglichst rasch und quantitativ in ein Einschlußrohr gebracht, das Säurechloridröhrchen eingleiten gelassen und erst nach Verschuß des Rohres mit Stopfen oder durch Abschmelzen durch seitliches Aufschlagen zertrümmert. Nach Durchmischen durch Drehen und Schwenken wurde die Umsetzung durch vorsichtiges Erhitzen am Wasserbad beschleunigt und nach Abkühlen die erforderliche berechnete Menge absoluter Alkohol soweit als möglich genau, bei kleinen Mengen eher bis 10% mehr, sowie die etwaigen Zusätze zugegeben und das Rohr endgültig verschmolzen.

Nach der Umsetzung wurde das Rohr geöffnet und der Inhalt mit Alkohol quantitativ in einen Destillierkolben gespült, die entstandenen Säuren mit alkoholischer $n/1$ Natronlauge und Phenolphthalein wegen etwa noch vorhandenen unveränderten Anhydrides bis zur bleibenden Rotfärbung titriert und schließlich Essigester und Alkohol am Wasserbade im Laufe von etwa vier Stunden abdestilliert. Die Verseifung und Bestimmung der beiden Ester erfolgte auf die allgemein übliche Weise.

Wenn sich auch aus dem bisher Gesagten einige Fehlerquellen ergeben, so erscheint doch für die Auswertung der Ergebnisse eine zusammenfassende Darstellung erforderlich. Der erste Fehler ergibt sich schon aus der Hygroskopizität bzw. der Zersetzlichkeit der zur Einwaage kommenden Substanzen, von denen der Benzoylchloridfehler durch direkte fraktionierte Destillation in das Wägeröhrchen als der geringste anzusehen ist, ergaben Kontrollbestimmungen gerade bei diesem Körper auch bei Verwendung von reinem Handelsprodukt und sorgfältiger Fraktio-

nierung häufig einen Mehrverbrauch an Lauge, der bis zu 4% über den berechneten anstieg und auf den Gehalt an festgehaltenem Chlorwasserstoff oder auf geringe schwer abzutrennende Reste des Chlorierungsmittels zurückzuführen sein dürfte. Bei der zweiten Komponente zur Darstellung des Mischanhydrides, dem wasserfreien Natriumazetat, dessen Einwaage aus dem Gewichte des Säurechlorides berechnet wurde, ist auch bei sorgfältigem und schnellem Arbeiten geringe Wasseranziehung, besonders an feuchten Tagen, nicht ganz zu vermeiden. Fehler beim Entwässern wurden durch jeweilige Überprüfung des Produktes soweit als möglich ausgeschaltet.

Zu weiteren Unstimmigkeiten gibt auch der Alkohol Anlaß, hauptsächlich durch die geringe Menge, die besonders bei den Serien mit einfachem molekularem Verhältnis auch mit kleinen Büretten nur schwer abzumessen und einzubringen war, weshalb immer eher mehr als zu wenig zugegeben wurde. Eine Erhöhung der Einwaage im allgemeinen verbot sich durch den großen Laugenverbrauch und mußte die Titration ohnehin schon mit 100-cm³-Büretten durchgeführt werden, was natürlich für die Genauigkeit der Bestimmung nicht ohne Einfluß blieb.

Von den weiteren Fehlermöglichkeiten seien noch schlechte Umsetzung sowohl bei der Darstellung des Mischanhydrides als auch bei der Veresterung zu nennen, der allerdings durch häufiges Schütteln bzw. Drehen der Bomben im Ofen so gut wie möglich begegnet wurde, was jedoch bei den Versuchen mit nur einem Mol Alkohol und mit Zusätzen wegen der Konsistenz der Reaktionsmasse zu keinem Erfolge führte. Schließlich ist es noch die Flüchtigkeit des Essigesters, die beim Ausspülen des Einschlußrohres, bei der anschließenden Säuretitration und zuletzt bei der Destillation fast ständig zu Verlusten Anlaß gab, sowie die des Benzoessäureesters mit Alkoholdampf, auf welche später eingegangen werden soll.

Versuchsreihe A.

Die hieher gehörenden Versuche, die mit nur einem Mol Alkohol auf das Mol Mischanhydrid angesetzt wurden, teilen sich in drei Gruppen, einerseits in solche ohne, anderseits in solche mit Zusatz von jeweils 1 Mol Natriumazetat bzw. Natriumbenzoat. Die Erhitzung des Einschlußrohres erfolgte in einem Volhardschen Petroleumofen durch drei Stunden bei 190°.

Gruppe I (Tabelle 1).

Versuch	Benzoylchlorid	Natriumazetat	Alkohol
1	8·574	5·004	2·807
2	6·586	3·844	2·156
3	4·707	2·747	1·541
4	7·839	4·575	2·567

Die gefundenen Werte und die hieraus berechneten Ergebnisse sind in der beigeschlossenen Tabelle 1 zusammengestellt. Kolonne 2 gibt die berechneten und gefundenen Werte für die Säuretitration, 3 und 4 die zur Verseifung der Ester verbrauchte Lauge, 5 und 8 die berechnete bzw. gefundene Ester- und Gesamtsumme an. In den Kolonnen 6, 7 und 9 sind die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Daten mit den jeweiligen Vorzeichen eingesetzt. Es zeigt sich in allen Versuchen ein zu tiefer Säure- und zu hoher Esterwert, was auf den Mehrzusatz an Alkohol zurückzuführen ist. Die Differenzen der Gesamtsumme, die bis auf Versuch 3 stets negativ sind, können aus dem Verluste an Essigester bei den mannigfaltigen Operationen hergeleitet werden.

Die Berechnung der Ergebnisse erfolgte in den Kolonnen 13, 14 und 16 auf Molprocente, die sich direkt aus den betreffenden Mengen Normalalkali ergaben, u. zw. in 13 auf die theoretische aus der Einwaage an Benzoylchlorid und der Reaktionsgleichung berechnete Menge, bei 14 auf die gefundene Estersumme. In den Reihen 16 und 17 wurde die schon erwähnte durch Verflüchtigung von Essigester entstandene Gesamtdifferenz in Berechnung gezogen und als Essigester zur Korrektur genommen oder, was auf dasselbe herauskommt, der Essigester aus der Säuretitration und der Benzoessäureesterbestimmung berechnet. Bei den zu hoch gefundenen Summen (Versuch 3) war eine derartige Errechnung natürlich nicht anzubringen, da es nicht ersichtlich ist, aus welchem Fehler der Mehrverbrauch und damit die positive Gesamtdifferenz entstanden ist.

Betrachtet man die Ergebnisse als solche, so zeigt sich, daß in Kolonne 13 die Werte des Benzoessäureesters eine bei weitem bessere Übereinstimmung ergeben als die des Essigsäureesters, welche Schwankungen bis 25% aufweisen, eine Tatsache, die in weiterer Überlegung für die Berechtigung der Berechnung nach Spalte 16 und 17 spricht. Der in diesem Falle niedriger liegende Wert für den Benzoessäureester ergibt sich aus der höheren praktischen Esterausbeute, die im Maximum 115·4% erreicht. Es zeigt

nierung häufig einen Mehrverbrauch an Lauge, der bis zu 4% über den berechneten anstieg und auf den Gehalt an festgehaltenem Chlorwasserstoff oder auf geringe schwer abzutrennende Reste des Chlorierungsmittels zurückzuführen sein dürfte. Bei der zweiten Komponente zur Darstellung des Mischanhydrides, dem wasserfreien Natriumazetat, dessen Einwaage aus dem Gewichte des Säurechlorides berechnet wurde, ist auch bei sorgfältigem und schnellem Arbeiten geringe Wasseranziehung, besonders an feuchten Tagen, nicht ganz zu vermeiden. Fehler beim Entwässern wurden durch jeweilige Überprüfung des Produktes soweit als möglich ausgeschaltet.

Zu weiteren Unstimmigkeiten gibt auch der Alkohol Anlaß, hauptsächlich durch die geringe Menge, die besonders bei den Serien mit einfachem molekularem Verhältnis auch mit kleinen Büretten nur schwer abzumessen und einzubringen war, weshalb immer eher mehr als zu wenig zugegeben wurde. Eine Erhöhung der Einwaage im allgemeinen verbot sich durch den großen Laugenverbrauch und mußte die Titration ohnehin schon mit 100-cm³-Büretten durchgeführt werden, was natürlich für die Genauigkeit der Bestimmung nicht ohne Einfluß blieb.

Von den weiteren Fehlermöglichkeiten seien noch schlechte Umsetzung sowohl bei der Darstellung des Mischanhydrides als auch bei der Veresterung zu nennen, der allerdings durch häufiges Schütteln bzw. Drehen der Bomben im Ofen so gut wie möglich begegnet wurde, was jedoch bei den Versuchen mit nur einem Mol Alkohol und mit Zusätzen wegen der Konsistenz der Reaktionsmasse zu keinem Erfolge führte. Schließlich ist es noch die Flüchtigkeit des Essigesters, die beim Ausspülen des Einschlußrohres, bei der anschließenden Säuretitration und zuletzt bei der Destillation fast ständig zu Verlusten Anlaß gab, sowie die des Benzoesäureesters mit Alkoholdampf, auf welche später eingegangen werden soll.

Versuchsreihe A.

Die hieher gehörenden Versuche, die mit nur einem Mol Alkohol auf das Mol Mischanhydrid angesetzt wurden, teilen sich in drei Gruppen, einerseits in solche ohne, anderseits in solche mit Zusatz von jeweils 1 Mol Natriumazetat bzw. Natriumbenzoat. Die Erhitzung des Einschlußrohres erfolgte in einem Volhardschen Petroleumofen durch drei Stunden bei 190°.

Gruppe I (Tabelle 1).

Versuch	Benzoylchlorid	Natriumazetat	Alkohol
1	8·574	5·004	2·807
2	6·586	3·844	2·156
3	4·707	2·747	1·541
4	7·839	4·575	2·567

Die gefundenen Werte und die hieraus berechneten Ergebnisse sind in der beigeschlossenen Tabelle 1 zusammengestellt. Kolonne 2 gibt die berechneten und gefundenen Werte für die Säuretitration, 3 und 4 die zur Verseifung der Ester verbrauchte Lauge, 5 und 8 die berechnete bzw. gefundene Ester- und Gesamtsumme an. In den Kolonnen 6, 7 und 9 sind die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Daten mit den jeweiligen Vorzeichen eingesetzt. Es zeigt sich in allen Versuchen ein zu tiefer Säure- und zu hoher Esterwert, was auf den Mehrzusatz an Alkohol zurückzuführen ist. Die Differenzen der Gesamtsumme, die bis auf Versuch 3 stets negativ sind, können aus dem Verluste an Essigester bei den mannigfaltigen Operationen hergeleitet werden.

Die Berechnung der Ergebnisse erfolgte in den Kolonnen 13, 14 und 16 auf Molprocente, die sich direkt aus den betreffenden Mengen Normalalkali ergaben, u. zw. in 13 auf die theoretische aus der Einwaage an Benzoylchlorid und der Reaktionsgleichung berechnete Menge, bei 14 auf die gefundene Estersumme. In den Reihen 16 und 17 wurde die schon erwähnte durch Verflüchtigung von Essigester entstandene Gesamtdifferenz in Berechnung gezogen und als Essigester zur Korrektur genommen oder, was auf dasselbe herauskommt, der Essigester aus der Säuretitration und der Benzoessäureesterbestimmung berechnet. Bei den zu hoch gefundenen Summen (Versuch 3) war eine derartige Errechnung natürlich nicht anzubringen, da es nicht ersichtlich ist, aus welchem Fehler der Mehrverbrauch und damit die positive Gesamtdifferenz entstanden ist.

Betrachtet man die Ergebnisse als solche, so zeigt sich, daß in Kolonne 13 die Werte des Benzoessäureesters eine bei weitem bessere Übereinstimmung ergeben als die des Essigsäureesters, welche Schwankungen bis 25% aufweisen, eine Tatsache, die in weiterer Überlegung für die Berechtigung der Berechnung nach Spalte 16 und 17 spricht. Der in diesem Falle niedriger liegende Wert für den Benzoessäureester ergibt sich aus der höheren praktischen Esterausbeute, die im Maximum 115·4% erreicht. Es zeigt

Tabelle 1.

10	11	12	13			14		15		16		17	
Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Estersumme	Mol.-%, berechn. auf die theor. Summe			Mol.-%, ber. a. gef. Summe		Gew.-%, ber. a. gef. Summe		Mol.-% (korr.) n. gef. Summe		Gew.-% (korr.) n. gef. Summe	
			Benzoe- säureester	Essig- säureester	Ester- summe	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester
g	g	g											
3.08	2.90	5.98	33.6	54.2	87.8	38.4	61.6	51.5	48.5	30.2	69.8	42.5	57.5
2.34	2.93	5.27	33.3	71.0	104.3	31.9	68.1	44.5	55.6	29.7	70.3	41.8	58.2
1.83	2.32	4.15	36.5	78.9	115.4	31.5	68.5	44.1	55.9				
3.11	3.18	6.29	37.2	64.8	102.0	36.4	63.6	49.4	50.6	30.9	69.1	43.2	56.8
Mittelwerte			35.2	67.2		34.5	65.5	47.4	52.6	30.3	69.7	42.5	57.5
1.98	2.99	4.97	30.4	78.2	108.6	28.0	72.0	39.9	60.1	27.9	72.1	39.8	60.2
1.98	2.84	4.82	31.1	76.0	107.1	29.1	70.9	41.1	58.9	25.3	74.7	36.6	63.4
2.27	3.40	5.67	29.0	73.8	102.8	28.1	71.9	40.1	59.9	24.5	75.5	35.6	64.4
2.21	2.12	4.33	39.6	64.9	104.5	37.9	62.1	51.1	48.9	33.0	67.0	45.7	54.3
Mittelwerte			32.5	73.2		30.8	69.2	43.1	56.9	27.7	72.3	39.4	60.6
3.17	2.15	5.32	48.4	56.0	104.4	46.4	53.6	59.6	40.4	42.5	57.6	55.7	44.3
4.22	2.23	6.45	57.7	52.0	109.7	52.7	47.3	65.4	34.6	50.1	49.9	63.1	36.9
3.15	2.55	5.70	42.7	58.8	101.5	42.0	58.0	55.2	44.8	40.6	59.4	53.8	46.2
3.41	1.96	5.37	49.6	53.3	102.9	48.2	51.8	63.5	36.5	47.2	52.8	66.4	39.6
2.28	2.29	4.57	39.5	67.6	107.1	36.9	63.1	49.9	50.1				
2.88	2.73	5.61	41.3	66.9	108.2	38.1	61.9	51.3	48.7				
Mittelwerte			46.5	59.1		44.1	55.9	57.5	42.5	45.1	54.9	58.2	41.8

Tabelle 2.

9	10	11	12	13			14		15		16		17	
Gesamt- differenz	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Estersumme	Mol.-%, berechn. auf die theor. Summe			Mol.-%, ber. a. gef. Summe		Gew.-%, ber. a. gef. Summe		Mol.-% (korr.) n. gef. Summe		Gew.-% (korr.) n. gef. Summe	
	g	g	g	Benzoe- säureester	Essig- säureester	Ester- summe	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester
2.9	3.50	2.73	6.23	55.0	73.2	128.2	43.0	57.0	56.2	43.8	40.8	59.2	54.0	46.0
6.9	3.72	2.76	6.48	55.3	69.8	125.1	44.3	55.7	57.4	42.6	39.4	60.6	52.5	47.5
3.2	3.80	2.99	6.79	62.7	83.9	146.6	42.8	57.2	56.0	44.0	40.6	59.4	53.8	46.2
13.3	5.55	3.52	9.07	59.8	64.6	124.4	48.1	51.9	61.2	38.8	41.0	59.0	54.2	45.8
	Mittelwerte			58.2	72.9	131.0	44.5	55.5	57.7	42.3	40.4	59.6	53.6	46.4
7.1	1.95	4.15	6.10	26.0	94.2	120.2	21.6	78.4	32.0	68.0	19.4	80.6	29.1	70.9
1.2	1.59	3.39	4.98	27.1	98.2	125.3	21.6	78.4	32.0	68.0				
9.5	2.21	3.70	5.91	29.1	83.0	112.1	25.9	74.1	37.4	62.6	22.2	77.8	32.7	67.3
	Mittelwerte			27.4	91.8	119.2	23.0	77.0	33.8	66.2	20.8	79.2	30.9	69.1
4	4.55	2.62	7.17	64.2	63.2	127.4	50.4	49.6	63.5	36.5				
0	5.10	3.42	8.52	66.0	75.3	141.3	46.7	53.3	59.9	40.1				
6	4.77	2.71	7.48	66.0	64.0	130.0	50.8	49.2	63.8	36.2	48.0	52.0	61.2	38.8
	Mittelwerte			65.4	67.5	132.9	49.3	50.7	62.4	37.6				

sich hieraus, daß auch nach der Berechnung auf die gefundene Estersumme in ungünstigen Fällen eine beträchtliche Abweichung möglich ist, hingegen die Resultate der Kolonne 16 und 17 eine in Anbetracht der möglichen Fehler sehr gute Übereinstimmung zeigen. Die Mittelwerte hieraus ergeben rund 30 Mol bzw. 43 Gewichtsprocente Benzoessäureester.

Gruppe II und III (Tabelle 1).

Gruppe II.

Versuch	Benzoylchlorid	Natr.-Azetat	Alkohol	Natr.-Azetat (Nachsatz)
5	6·117	3·569	2·002	3·569
6	5·964	3·481	1·953	3·481
7	7·348	4·288	2·406	4·288
8	5·229	3·052	1·712	3·052

Gruppe III.

Versuch	Benzoylchlorid	Natr.-Azetat	Alkohol	Natr.-Benzoat (Nachs.)
9	6·118	3·571	2·003	6·270
10	6·854	4·000	2·244	7·025
11	6·919	4·038	2·265	7·091
12	5·850	3·414	1·916	5·996
13	5·414	3·160	1·773	5·549
14	6·538	3·816	2·141	6·702

Die Versuche dieser Gruppen unterscheiden sich von den vorigen durch den Nachsatz, hingegen sind Alkoholmenge, Reaktionstemperatur und Zeit die gleiche, ebenso entsprechen auch die Tabellen der bereits gebrauchten Einteilung.

Wie es sich schon aus den Mengen der angewandten Ausgangsmaterialien ergibt, liegen die Verhältnisse für die Durchmischung und Erreichung übereinstimmender Resultate sehr ungünstig, da der kleinen Menge der flüssigen Anteile Alkohol und Mischanhydrid der sehr voluminöse Nachsatz außer dem ohnehin anwesenden Natriumchlorid entgegensteht. Das Reaktionsgemisch wird dadurch so konsistent, daß an eine Durchmischung durch Strömung nicht mehr zu denken ist. Die Ergebnisse hängen daher weitgehend von der Mischung beim Zusammenbringen der Reagentien ab. Wenn auch schon im vorhinein mit außergewöhnlich großen Fehlern zu rechnen war, wurden die Versuche durchgeführt, um wenigstens annähernde Vergleichswerte für die später angeführten Reihen mit zwei Mol Alkohol zu gewinnen.

Vergleicht man die Ergebnisse der drei Gruppen untereinander, so zeigt es sich, daß der Zusatz von Natriumazetat im Gegensatz zur folgenden Serie nur eine verhältnismäßig geringe Verschiebung gegen die Grundversuche bedingt, die sich im we-

sentlichen erst in den Mittelwerten ausdrückt, jedoch noch immer innerhalb der Fehlermöglichkeit liegt, hingegen der Zusatz von Natriumbenzoat eine beträchtliche Steigerung der Ausbeute an Benzoessäureester ergibt, dessen Wert von 30 auf 45 Molprozent bzw. von 42 auf 58 Gewichtsprozent ansteigt.

Versuchsreihe B.

In der vorigen Serie war der Reaktionsverlauf durch Anwesenheit von nur einem Mol Alkohol auf die Veresterung des Mischanhydrides als solches beschränkt. Durch die Verwendung eines zweiten Mols Alkohol ist einerseits eine höhere Esterausbeute zu erwarten, andererseits wird der Vorgang wesentlich komplizierter, da hier an Stelle einer drei Reaktionen für den quantitativen Verlauf in Betracht kommen.

1. Mischanhydrid + Alkohol = Ester + Säure
2. Säure + Alkohol \rightleftharpoons Ester + Wasser
3. Mischanhydrid + Wasser = Säure + Säure.

Von diesen drei Reaktionen geht 3 schnell, 1 langsam und 2 sehr langsam vor sich, wobei bei 2 außerdem die Einstellung eines Gleichgewichtes erfolgt. Es sind demnach alle drei Vorgänge gleichzeitig zu erwarten, wenn auch 1 zum größten Teil vorzieht, da 3 nur als Folgereaktion von 2 in Betracht kommen kann. Die allgemeinen Bedingungen sind bei allen Versuchen dieser Serie dieselben wie in der vorigen.

Gruppe I.

Versuch	Benzoylchlorid	Natr.-Azetat	Alkohol
15	5·955	3·475	3·900
16	6·299	3·676	4·124
17	5·675	3·312	3·714
18	8·691	5·072	5·690

Diese Versuche entsprechen der gleichen Gruppe der Serie A, unterscheiden sich jedoch in ihren Ergebnissen wesentlich von diesen. Während dort der Benzoessäureester kaum ein Drittel der Estersumme erreicht, steigt er hier auf 40% Mol bzw. 54 Gewichtsprozent an, hingegen die Esterausbeute als solche mit nur 130% hinter den Erwartungen zurückbleibt. Die größere Menge Alkohol wird also, soweit sie überhaupt in Reaktion tritt, im wesentlichen zur Bildung dieses Esters verbraucht.

Gruppe II und III.

Gruppe II.

Versuch	Benzoylchlorid	Natr.-Azetat	Alkohol	Natr.-Azetat (Nachsatz)
19	7·018	4·098	4·595	4·098
20	5·501	3·210	3·602	3·210
21	7·100	4·143	4·649	4·143

Gruppe III.

Versuch	Benzoylchlorid	Natr.-Azetat	Alkohol	Natr.-Benzoat (Nachs.)
22	6·631	3·870	4·342	6·796
23	7·229	4·219	4·733	7·409
24	6·749	3·938	4·419	6·917

Im Vergleich mit Gruppe II der ersten Serie ergibt der Zusatz von Natriumazetat eine wesentlich stärkere Verschiebung zugunsten der Essigesterausbeute, die im Mittel fast 80% erreicht und somit die ersten Werte um rund 10% übertrifft. Hingegen bewirkt der Natriumbenzoatzusatz in Gruppe III nur eine geringe Zunahme des Benzoessäureesters. Wider Erwarten zeigen die Versuche mit Zusätzen trotz ihrer wasserentziehenden Wirkung keine Erhöhung der Gesamtausbeute gegenüber der ersten Gruppe dieser Serie.

Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Versuchen hat sich ergeben, daß bei der Veresterung mit Mischanhydriden die beiden Ester nicht in äquimolekularem Verhältnisse entstehen, sondern unter den gewählten Versuchsbedingungen bei einem Ansatz im molekularen Verhältnis von Mischanhydrid zu Alkohol 1:1 nur etwa 30%, bei dem Ansatz 1:2 etwa 40% Benzoessäureester entstehen. Durch Zusatz von Natriumazetat wird die erste Reaktion wenig, die zweite stärker zugunsten der Essigesterausbeute verschoben, durch Zusatz von Natriumbenzoat tritt umgekehrt im ersten Falle eine starke, im zweiten eine schwache Verschiebung zu der Ausbeute an Benzoessäureester ein. Durch die große Zahl der Fehlerquellen sind die Ergebnisse, besonders jene der Versuche mit Zusätzen, beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Eine Umesterung konnte, solange im wasserfreien Medium gearbeitet wird, unter den eingehaltenen Bedingungen nicht beobachtet werden.

über
Mer
LIE
gew
auf
des
sto
Tit
sch
sto
Alk
mit
Wa
Sch
gru
säu
sch
der
mo
sch
ne
mu
ih
pu
au

Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

(II. Mitteilung)

Von

HANS LIEB und MILOŠ MLADENOVIC

Aus den Medizinisch-chemischen Instituten der Universitäten
in Graz und Zagreb

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Februar 1931)

Vor längerer Zeit berichteten H. LIEB und D. SCHWARZL¹ über die chemische Natur der im Manila-Elemi, „weich“, in einer Menge von 5—6% enthaltenen α -Elemisäure (*Elemolsäure* nach LIEB). Auf Grund zahlreicher Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurde für die Säure die Formel $C_{27}H_{42}O_3$ aufgestellt und diese durch die Analysen der kristallisierten Salze des Kaliums, Natriums und Silbers gestützt. Von den drei Sauerstoffatomen gehören nach den Ergebnissen der Salzbildung, der Titration und der Darstellung eines Mono-methylesters zwei wahrscheinlich einer Karboxylgruppe an, während das dritte Sauerstoffatom nach den bisherigen Feststellungen einer sekundären Alkoholgruppe angehören dürfte; denn durch Oxydation der Säure mit Chromsäureanhydrid in Eisessig entstand eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Säure $C_{27}H_{40}O_3$, die *Elemonsäure* vom Schmelzpunkt $274^\circ C$ (unkorr.), welche vermutlich eine Keto-Gruppe enthält. Die Versuche, die Hydroxylgruppe in der Elemolsäure durch Azetylierung oder Benzoylierung nachzuweisen, scheiterten jedoch ebenso wie der Nachweis der Ketogruppe in der Elemonsäure. Schließlich konnte aus dem Verhalten der Elemolsäure gegen Brom auf eine Doppelbindung im Molekül geschlossen werden. Das Vorkommen der Doppelbindung wurde in neuerer Zeit durch K. H. BAUER² auf Grund der Jodzahlbestimmung und der Wasserstoffanlagerung sichergestellt. Es gelang ihm, die *Dihydroelemolsäure* in kristallisierter Form vom Schmelzpunkt $238^\circ C$ zu gewinnen, deren Elementaranalysen ziemlich gut auf die Formel $C_{27}H_{44}O_3$ stimmen. Die Kohlenstoffwerte sind aller-

¹ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 51, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 51.

² Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 343.

dings um rund 0.5% zu niedrig. Sowohl von dieser Säure als auch von der Elemolsäure stellte er mittels Diazomethans die allerdings auch nicht kristallisierenden Methylester dar, deren Methoxylwerte ebenfalls gut auf die von LIEB angenommene Formel stimmen.

Wir wiederholten die Hydrierung der α -Elemolsäure mit Palladiumkohle als Katalysator nach SKITA und bekamen ebenfalls die Dihydrosäure von den Eigenschaften, wie sie BAUER angibt, nur erhielten wir bei der Elementaranalyse höhere Werte, die eher für eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O_3$ sprechen. Wir bestimmten ferner das spezifische Drehungsvermögen der Dihydro-elemolsäure in Chloroform zu $[\alpha]_D^{19} = -12.36^\circ$. Bezüglich der optischen Drehung in anderen Lösungsmitteln verweisen wir auf den Versuchsteil.

Auch die Versuche, *Ozon* an die Elemolsäure anzulagern, brachten keinerlei weitere Aufklärungen über die Zusammensetzung oder Konstitution der Elemolsäure. Beim Einleiten von Ozongas in die Chloroformlösung der Säure scheidet sich zwar ein Rohozonid ab, das sich mit Äther auswaschen läßt und aus seiner Lösung in Chloroform oder Azeton mit Äther als farbloses amorphes Pulver gefällt werden kann, welches sich bei 199° unter Gasentwicklung zersetzt. Die Analysen des gereinigten Ozonids ergaben, daß ein *Diozonid* entstanden ist, welches ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{19} = -30.17^\circ$ aufwies. Die Versuche, nach der Spaltung des Ozonids ein kristallisiertes Abbauprodukt zu fassen, verliefen jedoch bisher ergebnislos.

Diese Beobachtungen sowie die noch bestehenden Unklarheiten über das dritte Sauerstoffatom veranlaßten uns zu versuchen, Brom- und Bromwasserstoffanlagerungsprodukte herzustellen, um durch diese Beschwerung des Moleküls die Bruttoformel der Elemolsäure sicherzustellen.

Vorerst nahmen wir die Versuche, die α -Elemolsäure zu azetylieren, neuerdings auf. Während TSCHIRCH und CREMER³ die Darstellung eines Azetylproduktes vom Schmelzpunkt 205° beschrieben, konnten LIEB und SCHWARZL nach diesen Angaben die Azetylierung nicht erzielen, aber auch viele Versuche unter geänderten Bedingungen führten nicht zum Ziele. Erst als wir die Elemolsäure in einem Pyridin-Essigsäureanhydridgemisch längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen ließen, gelang es uns überraschend leicht, das lang gesuchte, aus Azeton schön kri-

³ Arch. Pharmaz. 240, 1902, S. 298.

stallisierende *Azetylprodukt der Elemolsäure* vom Schmelzpunkt 225° (unkorr.) zu isolieren. Es zeigt in Äthylalkohol ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -47.0^{\circ}$, in Chloroform ist $[\alpha]_D^{20} = -40.06^{\circ}$. Daß tatsächlich das Azetylprodukt vorliegt, ergibt sich einerseits daraus, daß durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° im Vakuum keinerlei Gewichtsabnahme feststellbar war, anderseits die Azetylgruppe quantitativ bestimmt werden konnte. Das Azetylprodukt liefert jedoch Azetylwerte, die um 1% niedriger sind, als der Formel $C_{27}H_{41}O_3 \cdot COCH_3$ entspricht, während bei der Elementaranalyse stets höhere Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte erhalten werden. Sämtliche Analysen sprechen vielmehr für eine Azetylverbindung von der Formel $C_{30}H_{47}O_3 \cdot COCH_3$.

Die früher aufgestellte Bruttoformel für die Elemisäure kam weiter in Schwanken durch die Untersuchung der Bromwasserstoff- und Bromanlagerungsprodukte.

Leitet man in die ätherische, eisgekühlte Lösung der Säure gereinigtes und getrocknetes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Äthers an der Pumpe ein gelb gefärbtes Rohprodukt, das sich nach sofortigem Auswaschen mit Alkohol durch mehrfaches Umkristallisieren aus Azeton in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 224° (unkorr.) gewinnen läßt. Die durch die Bromwasserstoffanlage entstandene *Bromhydroelemolsäure* gibt Analysenwerte, die keineswegs unter Annahme der alten Formel auf $C_{27}H_{42}O_3 \cdot HBr$ stimmen, sondern wiederum auf eine Verbindung von der Formel $C_{30}H_{48}O_3 \cdot HBr$. Sie ist optisch inaktiv.

Durch Mischen einer stark gekühlten ätherischen Lösung von Elemolsäure mit der gekühlten ätherischen Lösung der annähernd berechneten Menge Brom lassen sich zwei Bromatome an die Säure anlagern. Die Lösung des Ätherrückstandes in Chloroform oder Benzol läßt auf Zusatz von Petroläther das Bromadditionsprodukt bei Einhaltung gewisser Bedingungen kristallinisch ausfallen. Nach mehrmaligem Ausfällen zeigt das kristallinische Produkt einen Schmelzpunkt von 207° (unkorr.). Die auf diese Weise erhaltene *Dibrom-elemolsäure*, die optisch aktiv ist und eine Linksdrehung von $[\alpha]_D^{20} = -15.56^{\circ}$ in Benzol zeigt, lieferte bei der Analyse ebenfalls Werte, die weit von dem für eine Verbindung mit 27 C-Atomen berechneten abweichen und viel besser auf die Formel $C_{30}H_{48}O_3Br_2$ stimmen. Allerdings muß erwähnt werden, daß in diesem Falle die Abweichungen die zulässige Fehlergrenze überschreiten.

Zur Aufklärung dieser Unstimmigkeit, die vielleicht auf teilweise Bromwasserstoffabspaltung beim oftmaligen Umfällen der Säure zurückzuführen ist, versuchten wir aus dem Dibromid mittels methylalkoholischer Kalilauge das Brom wieder abzuspalten und erhielten dabei ein Produkt von ungesättigtem Charakter, das aus Chloroform oder Azeton kristallisiert wurde und schließlich bei 285° (unkorr.) schmolz. Es enthielt noch Brom und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{47}O_3Br$. Diese Verbindung ist wieder optisch inaktiv.

Somit ergibt sich aus den Untersuchungen der neuen Derivate der Elemolsäure, insbesondere des Azetylproduktes, der Bromhydro-elemolsäure und des Bromwasserstoffabspaltungsproduktes aus Dibromelemolsäure, daß die von LIEB und SCHWARZL für diese Säure aufgestellte Formel $C_{27}H_{42}O_3$ nicht mehr aufrechterhalten werden kann und höchstwahrscheinlich durch die Formel $C_{30}H_{48}O_3$ ersetzt werden muß. Hiefür sprechen auch weitere, inzwischen von MLADENOVIC ausgeführte Untersuchungen, über die er demnächst berichten wird.

Mit der neuen Formulierung sind nur die zahlreichen Analysen der aus verschiedenen Lösungsmitteln kristallisierten und von verschiedenen Experimentatoren analysierten Elemolsäure nicht in Einklang zu bringen. Bezüglich des Schmelzpunktes dieser Säure, die von allen bisherigen Beobachtern mit 215° (unkorr.) angegeben wird, müssen wir bemerken, daß dieser nach oftmaligem abwechselnden Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig etwas höher liegt. Die Säure beginnt bei 217° zu erweichen und sintert dann zu einer halbfesten, trüben Masse zusammen, die bei 221° C (unkorr.) klar wird. An den Ergebnissen der Elementaranalyse ändert sich dadurch nichts. Alle diese Beobachtungen und Feststellungen zusammen mit der Aufdeckung einer neuen Harzsäure in den Mutterlaugen der Elemolsäure, über die wir in der folgenden Mitteilung berichten, zwingen uns zur Annahme, daß der bisher als rein und einheitlich angesehenen Elemolsäure eine Substanz mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt hartnäckig anhaftet, die erst durch die Darstellung von Derivaten abgetrennt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierung der Elemolsäure.

2.38 g der Säure in Eisessiglösung werden mit 0.7 g Palladiumkohle bei Zimmertemperatur und etwa 200 mm Hg-Überdruck

mit gereinigtem Wasserstoff etwa zwölf Stunden geschüttelt. Es werden 127.2 cm^3 Wasserstoff aufgenommen (für 2 H berechnet 116.3 cm^3). Rascher verläuft die Reaktion bei der Temperatur des strömenden Wasserdampfes. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum wird der Rückstand aus Methylalkohol umkristallisiert. Es scheiden sich kurze, breite Kristallnadeln ab, die erst nach mehrmaligem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 238° (unkorr.) zeigen. Dadurch sinkt die Ausbeute stark ab. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3.589 mg Substanz gaben 10.32 mg CO_2 und $3.60 \text{ mg H}_2\text{O}$

3.621 mg „ „ 10.42 mg CO_2 und $3.64 \text{ mg H}_2\text{O}$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (458.40). Ber.: C 78.53, H 11.00%.

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (416.35). „ C 77.82, H 10.65%⁴.

Gef.: C 78.42, 78.48%; H 11.22, 11.25%.

Bestimmung der spezifischen Drehung im Mikropolarisationsapparat nach E. FISCHER.

a) Chloroform als Lösungsmittel:

$$d = 1.462, \quad p = 1.384, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{19} = -0.25^\circ \quad [\alpha]_D^{19} = -12.36^\circ.$$

b) Azeton als Lösungsmittel:

$$d = 0.7931, \quad p = 1.835, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0.25^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -17.17^\circ.$$

c) Eisessig als Lösungsmittel:

$$d = 1.0499, \quad p = 1.197, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0.10^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -7.95^\circ.$$

d) Pyridin als Lösungsmittel:

$$d = 0.9755, \quad p = 4.73, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = +0.45^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = +9.76^\circ.$$

Ozonanlagerung

(Nach Versuchen von FR. GSTIRNER.)

Als Ozonisator stand die nach den Angaben von HARRIES von der Firma Siemens & Halske konstruierte Apparatur mit neun parallel geschalteten Röhren in Verwendung. Zwecks Reinigung wurde das ozonhaltige Gas mit Natronlauge gewaschen und mit Schwefelsäure getrocknet.

2 g Elemolsäure werden in 70 cm^3 reinem, trockenen Chloroform gelöst und in diese Lösung durch $3\frac{1}{2}$ Stunden Ozongas

⁴ Zum Vergleiche werden hier und bei den folgenden Verbindungen auch die berechneten Werte für die Formeln mit 27 C-Atomen angeführt.

mit einer Geschwindigkeit von etwa $\frac{1}{2}$ l in der Minute eingeleitet. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden beginnt sich aus der Lösung eine grünlichgelbe, gelatinöse Substanz abzuscheiden. Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum erhaltene Rohozonid enthält noch eine Spur Chlor und wird daher zur Reinigung noch einmal in trockenem Chloroform oder Azeton gelöst und daraus mit reinem trockenem Äther gefällt. Das nunmehr chlorfreie, farblose Produkt zersetzt sich bei 199° unter Gasentwicklung. Zur Analyse wurde es im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4·187 mg Substanz gaben 9·88 mg CO_2 , 3·04 mg H_2O

3·435 mg „ „ 8·08 mg CO_2 , 2·54 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3 \cdot 2 \text{O}_3$ (552·4). Ber.: C 65·17, H 8·76%.

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3 \cdot 2 \text{O}_3$ (510·34). „ C 63·48, „ 8·29%.

Gef.: C 64·35, 64·15%; H 8·12, 8·27%.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

0·301 mg Substanz in 2·635 mg Kampfer: $\Delta = 8·4^{\circ}$ ($K = 38$).

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_9$ (552), $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_9$ (510).

Gef.: 517.

Bestimmung der spezifischen Drehung in Alkohol:

$$d = 0·8134, p = 2·73, l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{19} = -0·67^{\circ} \quad [\alpha]_D^{19} = -30·17^{\circ}.$$

In einigen weiteren Versuchen wurde in Eisessiglösung durch 3—5 Stunden Ozongas eingeleitet, ohne daß es zur Abscheidung des Reaktionsproduktes gekommen wäre. Beim Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum trat keine Zersetzung des Ozonids ein. Durch Umfällen mit Äther wurde ein Ozonid isoliert, das jedoch nur 60% C enthielt.

Zum Zwecke der Ozonspaltung wurde die Eisessiglösung mit wenig Wasser versetzt und am Rückflußkühler $1\frac{1}{2}$ Stunden zum Sieden erhitzt, bis Jodkalistärkepapier nicht mehr gebläut wurde. Die anfangs farblose Lösung färbte sich dunkelgelb. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum bei 30° blieb ein bräunliches, amorphes Produkt zurück, das FEHLINGSche Lösung nur schwach reduzierte und schon in der Kälte in Soda leicht löslich war. Eine kristallisierte Verbindung ließ sich bisher daraus nicht isolieren. Die Versuche, mit Phenylhydrazin ein Hydrazone oder mit Hydroxylamin ein Oxim darzustellen, mißlingen ebenso wie die Versuche, durch Oxydationsmittel (KMnO_4 oder H_2O_2) leichter kristallisierende Karbonsäuren zu fassen.

Azetylierung der Elemolsäure.

5 g Elemolsäure werden in 50 cm³ einer Mischung von gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Pyridin gelöst und über Nacht stehen gelassen. Nach etwa 16 Stunden wird die Lösung in Eiswasser gegossen, wobei sich eine seidenglänzende, klebrige Masse ausscheidet, die rasch abfiltriert wird. Die Substanz wird im Exsikkator getrocknet und dann aus Azeton umkristallisiert, wobei sich nach dem Erkalten des Azetons schöne, lange, glänzende Nadeln ausscheiden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 225° (unkorr.). In Azeton ist das Azetylprodukt ziemlich schwer löslich, auch in Alkohol und Äther in der Kälte ziemlich schwer. Bei einstündigem Erhitzen im Vakuum auf 150° tritt kein Gewichtsverlust ein. Das getrocknete Produkt gab folgende Analysenwerte:

3.880 mg Substanz gaben 10.97 mg CO₂, 3.60 mg H₂O
 3.984 mg „ „ 11.30 mg CO₂, 3.61 mg H₂O
 4.046 mg „ „ 11.38 mg CO₂, 3.74 mg H₂O
 5.380 mg „ verbrauchten bei der Azetylbestimmung nach PREGL-SOLTYS 1.06 cm³ n/100 NaOH

4.750 mg Substanz verbrauchten 0.91 cm³ n/100 NaOH.

C₃₂H₅₀O₄ (498.4). Ber.: C 77.05, H 10.11, COCH₃ 8.63%.

C₃₉H₄₄O₄ (456.35). „ C 76.26, H 9.72, COCH₃ 9.43%.

Gef.: C 77.11, 77.35, 76.71%; H 10.38, 10.14, 10.34%; COCH₃ 8.48, 8.24%.

Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) Alkohol als Lösungsmittel:

$$d = 0.7963, \quad p = 2.004, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0.75^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -47.00^\circ.$$

b) Chloroform als Lösungsmittel:

$$d = 1.4572, \quad p = 1.199, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0.70^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -40.06^\circ.$$

Bromhydroelemolsäure.

5 g Elemolsäure werden in Äther gelöst und in diese Lösung unter Eiskühlung trockenes gereinigtes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Verdampfen des Äthers an der Pumpe hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der sofort

weiter verarbeitet werden muß, da er bei längerem Stehenlassen an der Luft verharzt. Er wird mit kaltem Äthylalkohol bis zum Verschwinden der Gelbfärbung gewaschen und dann aus Azeton mehrmals umkristallisiert. Die Substanz schmilzt schließlich bei 224°C und ist in Chloroform sehr leicht löslich, während sie in anderen organischen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in der Hitze sich jedoch leicht löst. Sie ist optisch inaktiv. Für die Analyse wird die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4.071 mg	Substanz	gaben	10.00 mg	CO_2 ,	3.30 mg	H_2O
3.997 mg	„	„	9.84 mg	CO_2 ,	3.30 mg	H_2O
3.955 mg	„	„	9.74 mg	CO_2 ,	3.28 mg	H_2O
5.309 mg	„	„	1.88 mg	AgBr		
6.177 mg	„	„	2.09 mg	AgBr.		

$\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_3\text{Br}$ (537.31). Ber.: C 67.00, H 9.19, Br 14.87%.

$\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{Br}$ (495.26). „ C 65.42, H 8.75, Br 16.14%.

Gef.: C 66.99, 67.14, 67.16%; H 9.07, 9.24, 9.28%; Br 15.07, 14.40%.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

0.325 mg Substanz in 2.365 mg Kampfer: $\Delta = 9.2^{\circ}$.

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_3\text{Br}$ (537.31).

Gef.: 568.

Dibromelemolsäure.

(Nach Versuchen von Frau M. SOBOTKA.)

Eine auf -5°C gekühlte ätherische Lösung von 10 g Elemolsäure wird mit der gekühlten ätherischen Lösung von 3.86 g Brom gemischt und darauf der Äther an der Pumpe verdampft. Es hinterbleibt ein gelblich gefärbter Körper, der in wenig Chloroform oder Benzol gelöst wird. Bei richtiger Konzentration der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Petroläther (Siedepunkt $50-65^{\circ}$) das Reaktionsprodukt beim Reiben mit dem Glasstab sofort kristallinisch ab. War die Lösung zu konzentriert, so fällt der Niederschlag zwar rasch, aber schmierig aus. Zum Ausfällen genügt etwa die fünffache Menge Petroläther. Durch mehrmaliges Umfällen steigt der Schmelzpunkt schließlich bis 207°C . Die Verbindung scheidet sich bei richtiger Fällungsweise in feinen, farblosen Nadeln ab, die mit Ausnahme des Petroläthers in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Paraffin getrocknet.

3.565 mg Substanz gaben 7.76 mg CO₂, 2.62 mg H₂O

4.097 mg „ „ 8.92 mg CO₂, 3.01 mg H₂O

7.305 mg „ „ 4.06 mg AgBr

6.786 mg „ „ 3.82 mg AgBr.

C₃₀H₄₈O₃Br₂ (616.22). Ber.: C 58.41, H 7.85, Br 25.95%.

C₂₇H₄₂O₃Br₂ (574.18). „ C 56.43, H 7.37, Br 27.85%.

Gef.: C 59.36, 59.38%; H 8.22, 8.22%;

Br 23.65, 23.96%.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

0.327 mg Substanz in 2.35 mg Kampfer: $\Delta = 8.3^\circ$

0.333 mg „ „ 2.18 mg „ $\Delta = 8.8^\circ$.

Ber.: 616.22.

Gef.: 637 und 659.

Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) In Benzol:

$d = 0.8903$, $p = 2.889$, $l = 100$ mm

$\alpha_D^{20} = -0.40^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = -15.56^\circ$.

b) in Chloroform:

$d = 1.4678$, $p = 1.987$, $l = 100$ mm

$\alpha_D^{20} = -0.50^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = -17.14^\circ$.

HBr-Abspaltung aus Dibromelemolsäure.

(Nach Versuchen von Frau M. SOBOTKA.)

Dibromelemolsäure wird in der Wärme in methylalkoholischer Kalilauge (25 g KOH in 100 cm³ Methylalkohol) gelöst und 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung in eine große Menge 2%iger Schwefelsäure gegossen, wobei sich ein weißer, flockiger Niederschlag ausscheidet; der auf der Nutsche gesammelte Niederschlag wird mit Wasser schwefelsäurefrei gewaschen, im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet und dann bis zum konstanten Schmelzpunkt von 285° (unkorr.) aus Azeton umkristallisiert. Bemerkt sei, daß man zu einem Produkt von gleichem Reinheitsgrade kommt, wenn man die *rohe* Dibromelemolsäure der vorher beschriebenen Behandlung unterwirft. Die so erhaltene Verbindung ist nur in Chloroform in der Kälte leicht löslich, in den übrigen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, in der Hitze löst sie sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Azeton und Äther, während sie in Petroläther und Benzol sehr schwer löslich ist. Sie ist optisch inaktiv. Für die

Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·896 mg Substanz gaben 9·59 mg CO₂, 3·12 mg H₂O

3·876 mg „ „ 9·55 mg CO₂, 3·10 mg H₂O

6·390 mg „ „ 2·20 mg AgBr

5·415 mg „ „ 1·89 mg AgBr.

C₃₀H₄₇O₃Br (535·3). Ber.: C 67·25, H 8·85, Br 14·93%.

C₂₇H₄₁O₃Br (493·25). „ C 65·69, H 8·38, Br 16·20%.

Gef.: C 67·13, 67·20%; H 8·96, 8·95%; Br 14·65, 14·85%.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

0·255 mg Substanz in 3·88 mg Kampfer: $\Delta = 4·5^\circ$.

Ber.: 535·3.

Gef.: 555.

Eine neue Harzsäure aus Manila-Elemiharz

(I. Mitteilung)

Von

MILOŠ MLADENović und HANS LIEB

Aus den Medizinisch-chemischen Instituten der Universitäten
in Zagreb und Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Februar 1931)

Bei der Aufarbeitung großer Mengen von Manila-Elemiharz, „weich“, zur Gewinnung der α -Elemisäure machten wir die Beobachtung, daß beim Umkristallisieren der rohen Säure aus Alkohol den letzten kristallinen Abscheidungen ein Produkt beigemischt ist, welches einen um etwa 8—9° höheren Schmelzpunkt aufwies als die α -Elemisäure. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol gelang es uns, eine Säure vom konstanten Schmelzpunkt 281° C (unkorr.) in geringer Menge zu isolieren, die wir vorläufig als γ -Elemisäure bezeichnen wollen, da die Bezeichnung „ β -Säure“ bereits von TSCHIRCH¹ für ein allerdings amorphes, nicht weiter charakterisiertes und sicher nicht einheitliches saures Produkt vom Schmelzpunkt 75—76° gebraucht wurde. Später konnten wir die Säure auch aus nieder schmelzenden Anteilen der rohen Elemisäure isolieren.

Die γ -Elemisäure kristallisiert am besten aus Äthylalkohol in langen, farblosen Nadeln. In anderen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Methylalkohols, ist sie in der Kälte schwer löslich und unterscheidet sich auch dadurch von der α -Säure. In Essigsäureanhydridlösung gibt sie mit konzentrierter Schwefelsäure eine charakteristische Farbenreaktion. Sie ist ebenfalls optisch aktiv, dreht *aber stark nach rechts* ($[\alpha]_D^{20} = +68.76^\circ$ in Methylalkohol) und addiert kein Brom. Gegen Alkalien verhält sie sich genau so wie die α -Säure. Aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung ergibt sich für die neue Harzsäure die Bruttoformel $C_{30}H_{50}O_3$. Eine Bestätigung erfährt diese Formel durch die Ergebnisse der Titration, die Analysen eines kristallisierten Kaliumsalzes und eines kristallisierten Azetyl-

¹ Arch. Pharmaz. 240, 1902, S. 398.

produktes. Von den drei Sauerstoffatomen gehören also auch bei dieser Säure zwei einer Karboxylgruppe und eines einer Hydroxylgruppe an. Die Azetylverbindung kristallisiert aus Azeton in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 180°C (unkorr.). Ihr optisches Drehungsvermögen in Äthylalkohol beträgt $[\alpha]_D^{20} = +59.17^{\circ}$.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung der γ -Elemisäure und Eigenschaften.

6 kg Harz werden in Benzol gelöst und die ätherischen Öle mit Wasserdampf abgeblasen. Der zurückbleibende Harzkuchen wird wieder in Benzol gelöst, die benzolische Lösung in mehrere Teile geteilt und zu jedem Teil, entsprechend etwa 500 g Harz, 30—40 cm³ 10%ige Natronlauge gegeben und nun langsam und vorsichtig gemischt. Nun erst setzt man im Scheidetrichter das der Flüssigkeit entsprechende Volumen Wasser zu und mischt neuerlich vorsichtig, um nicht untrennbare Emulsionen zu erhalten. Nach Trennung der beiden Schichten läßt man den wässrig-alkalischen Auszug abfließen, verdünnt ihn mit demselben Volumen Wasser und setzt bis zur kongosauren Reaktion konzentrierte Salzsäure zu. Dabei scheidet sich die rohe Elemisäure ab. Die im Scheidetrichter zurückgebliebene benzolische Lösung wird nun noch zweimal in gleicher Weise behandelt und dann erst mehrmals wie vorher, aber *unter Schütteln* mit Lauge extrahiert. Auf diese Weise gewinnt man ein Rohprodukt im Gewichte von etwa 600—800 g (je nach der Beschaffenheit des Harzes).

Durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man die α -Elemisäure in einer Ausbeute von etwa 6% des angewendeten Harzes. Die letzten Abscheidungen zeigen nun einen Schmelzpunkt von $229\text{—}230^{\circ}$. Beim Behandeln derselben mit wenig Alkohol bleibt die schwerlösliche γ -Säure zurück. Aber auch aus niedriger schmelzenden kristallinen Abscheidungen der rohen Elemisäure ließen sich kleine Mengen der neuen Verbindung isolieren. Die Säure, die am besten aus Äthylalkohol umkristallisiert werden kann, löst sich in Methylalkohol leichter, während sie in Äther, Azeton, Essigester, Chloroform, Benzol nur sehr schwer löslich ist. Beim Unterschichten einer Lösung der Säure in Essigsäureanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht an der

Berührungsfläche ein roter Ring, über dem sich nacheinander ein violetter, ein blauer und ein grüner Ring bilden. Nach einiger Zeit verschwinden der blaue und violette Ring; die Flüssigkeit färbt sich grün und nur der unterste, rotviolette Ring bleibt längere Zeit bestehen. Die Lösung der Säure in Chloroform gibt auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure einen violetten Ring. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4.424 mg Substanz gaben 12.74 mg CO₂, 4.39 mg H₂O

4.002 mg „ „ 11.52 mg CO₂, 4.00 mg H₂O

4.001 mg „ „ 11.55 mg CO₂, 3.96 mg H₂O.

C₃₀H₅₀O₃ (458.4). Ber.: C 78.53, H 11.00%.

Gef.: C 78.54, 78.51, 78.73%; H 11.11, 11.19, 11.07%.

Titration: 7.864 mg Substanz wurden in 10 cm³ Alkohol gelöst, der vorher mit *n*/100 NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein neutralisiert worden war, und verbrauchten 1.67 cm³ *n*/100 NaOH. — 7.71 mg Substanz verbrauchten unter denselben Bedingungen 1.65 cm³ *n*/100 NaOH.

Ber. für 1 COOH: 9.82%.

Gef.: 9.56, 9.63%.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

0.309 mg Substanz in 2.198 mg Kampfer: Δ = 11.2° (K = 38).

Ber.: 458.4.

Gef.: 477.

Bestimmung der spezifischen Drehung (Methylalkohol als Lösungsmittel).

$d = 0.7949$, $p = 0.805$, $l = 100$ mm

$\alpha_D^{20} = +0.44^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = +68.76^\circ$.

Kaliumsalz.

0.4 g Säure werden mit überschüssiger 10%iger Kalilauge erhitzt. Es bildet sich eine kleisterartige Masse, die sich beim Kochen erst auf Zusatz einer großen Menge Wasser löst. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich erst nach dem Einengen auf ein kleines Volumen das Kaliumsalz in farblosen, dünnen Kristallnadeln aus. Diese werden auf der Nutsche gesammelt und mit immer verdünnter Kalilauge gewaschen. Reines Wasser hydrolysiert sofort. Das Salz ist in allen organischen Lösungsmitteln

leicht löslich, kann aber daraus nicht kristallinisch erhalten werden. In lufttrockenem Zustand enthält es 2 Mol. Kristallwasser.

5·988 mg Substanz verloren beim Trocknen im Vakuum bei 125° 0·405 mg

4·057 mg lufttrockene Substanz 0·670 mg K_2SO_4

4·190 mg „ „ 10·37 mg CO_2 , 3·75 mg H_2O

$C_{30}H_{49}O_3K \cdot 2 H_2O$ (532·52). Ber.: H_2O 6·76, K 7·34, C 67·60, H 10·03%

Gef.: 6·76, K 7·41, C 67·50, H 10·02%.

Azetylierung der Säure.

Zu diesem Zwecke wurden 0·2 g Säure in etwa 4 cm³ eines Gemisches gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Pyridin gelöst und diese Lösung 24 Stunden im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag gesammelt, mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Azeton umkristallisiert. Zur Entfärbung wurde einmal Tierkohle verwendet. Da das Azetylprodukt in Azeton ziemlich leicht löslich ist, kristallisiert es erst beim Einengen auf ein kleines Volumen in farblosen, langen, seidenglänzenden, rosettenförmig angeordneten Nadeln aus. Es ist in Äther, Azeton, Chloroform, Äthylalkohol, Benzol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 180° C (unkorr.). Beim Trocknen im Vakuum bei 120° erleidet das lufttrockene Produkt keinen Gewichtsverlust.

4·378 mg Substanz gaben 12·29 mg CO_2 , 4·15 mg H_2O

3·780 mg „ „ 10·59 mg CO_2 , 3·56 mg H_2O

3·960 mg „ „ verbrauchten bei der Azetylbestimmung nach PREGL-SOLTYS 0·77 cm³ n/100 NaOH

4·655 mg Substanz verbrauchten 0·90 cm³ n/100 NaOH.

$C_{33}H_{53}O_4$ (500·42). Ber.: C 76·73%, H 10·48%, CH_3CO 8·60%.

Gef.: C 76·56%, 76·41%; H 10·61, 10·54%;

CH_3CO 8·37, 8·32%.

Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) Azeton als Lösungsmittel:

$$d = 0·7934, \quad p = 2·389, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = + 1·10^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = + 58·03^\circ.$$

b) Alkohol als Lösungsmittel:

$$d = 0·8065, \quad p = 1·467, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = + 0·70^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = + 59·17^\circ.$$

Über Dichlorphenole, Trichlorphenole und ihre Bromierungsprodukte

(XXXVI. Mitteilung über Bromphenole)

Von

MORITZ KOHN und S. FINK

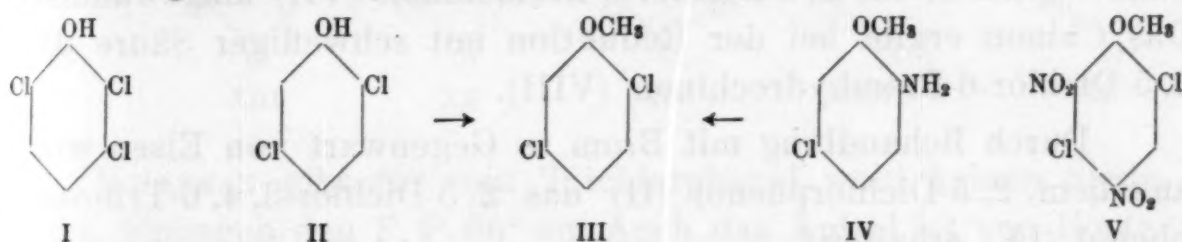
Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie, ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus der Van 't Hoff-Stiftung der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam

(Mit 1 Textfigur)

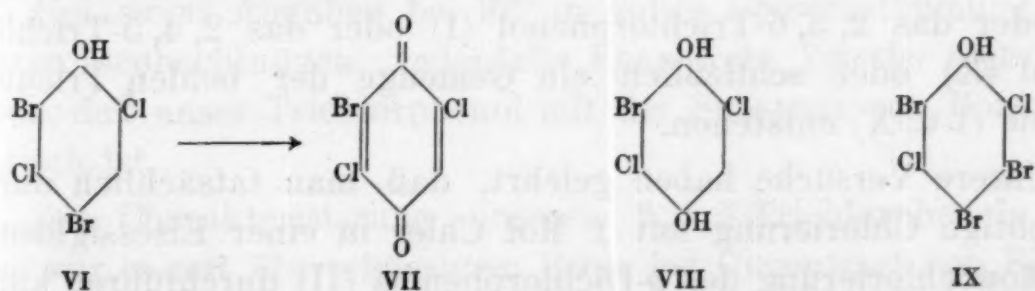
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1931)

In der XXXV. Abhandlung über Bromphenole ist von M. KOHN und S. FINK¹ dargelegt worden, daß das aus dem Trichlor-*p*-Amidophenol hervorgehende Trichlorphenol das 2, 3, 6-Trichlorphenol (I) ist.

Dieses Ergebnis hat sich auch für die im Folgenden beschriebenen Versuche, bei denen 2, 5-Dichlorphenol (II) als Ausgangsmaterial gedient hat, als nützlich erwiesen.



Das zur Darstellung des 2, 5-Dichlorphenols erforderliche 2, 5-Dichloranilin wird von der I. G. Farbenindustrie, Werk Griesheim, technisch hergestellt.



Die Diazotierung des 2, 5-Dichloranilins auf dem gewöhnlichen Wege bereitet Schwierigkeiten, da die Neigung der Dichlordiazobenzolsalze, mit unverändertem Dichloranilin Tetrachlor-

¹ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 407, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 407.

diazobenzol zu bilden, eine außerordentlich große ist. Hingegen führt die Diazotierung in konzentrierter Schwefelsäure zum Ziele. Nach dieser von NOELTING und KOPP² angegebenen Methode haben wir stets gearbeitet und immer gute Ausbeuten an 2,5-Dichlorphenol (II) erzielt.

Durch Behandlung des 2,5-Dichlorphenols mit Kalilauge und Dimethylsulfat erhielten wir das 2,5-Dichloranisol (III). Dasselbe ist anfangs flüssig, wird jedoch beim Stehen fest und siedet bei 225—227°. Das 2,5-Dichloranisol ist bereits von REVERDIN und ECKHARD³ beschrieben worden. Die Genannten haben das Anisol aus diazotiertem 5-Chlor-2-Aminoanisol (IV) durch Behandlung mit Kupferchlorür und Salzsäure erhalten. Sie geben für das 2,5-Dichloranisol (II) wohl keinen Siedepunkt, jedoch den F. P. 24° an.

Durch Behandlung des 2,5-Dichloranisols (II) mit rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure resultiert das 2,5-Dichlor-4,6-Dinitroanisol (V) vom F. P. 61—62°.

In kalter Eisessiglösung nimmt das 2,5-Dichlorphenol (II) glatt zwei Bromatome auf, das Bromierungsprodukt ist das 2,5-Dichlor-4,6-Dibromphenol (VI). Dieses wird durch rauchende Salpetersäure unter Austritt des zum Hydroxyl *p*-ständigen Bromatoms glatt in das 2,5-Dichlor-6-Bromchinon (VII) umgewandelt. Das Chinon ergibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure das 2,5-Dichlor-6-Bromhydrochinon (VIII).

Durch Behandlung mit Brom in Gegenwart von Eisen wird aus dem 2,5-Dichlorphenol (II) das 2,5-Dichlor-3,4,6-Tribromphenol (IX) erhalten.

Als besonders wichtig ist uns die weitere vorsichtige Chlorierung des 2,5-Dichlorphenols (II) erschienen. Wenn es gelingt, ein Chloratom in das 2,5-Dichlorphenol einzuführen, so könnte entweder das 2,3,6-Trichlorphenol (I) oder das 2,4,5-Trichlorphenol (X) oder schließlich ein Gemenge der beiden Trichlorphenole (I u. X) entstehen.

Unsere Versuche haben gelehrt, daß man tatsächlich durch vorsichtige Chlorierung mit 1 Mol Chlor in einer Eisessiglösung eine Monochlorierung des *p*-Dichlorphenols (II) durchführen kann. Das Chlorierungsprodukt siedet nach besonderer Reinigung durch Wasserdampfdestillation bei 244—248°, schmilzt bei 62—63°. Das Anisol wurde aus dem durch Wasserdampfdestillation und dar-

² Ber. D. ch. G. 38, S. 3510.

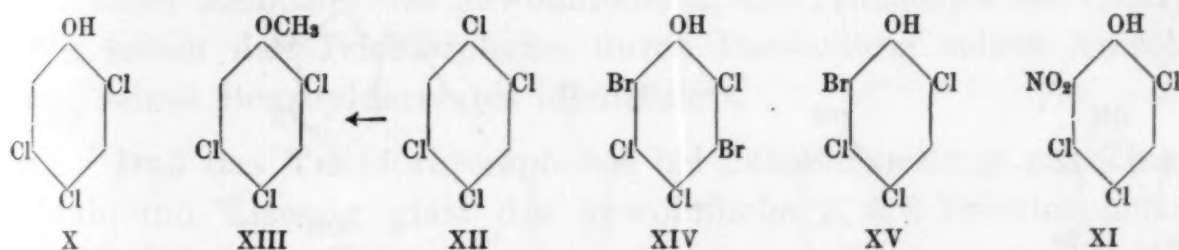
³ Ber. D. ch. G. 32, S. 2625.

auffolgende Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigten Trichlorphenol durch Behandlung mit Kalilauge und Dimethylsulfat gewonnen. Es siedet bei 252—255°, schmilzt bei 77½°.

Das durch Chlorierung des *p*-Dichlorphenols entstehende Trichlorphenol ist, wie der Vergleich seiner Eigenschaften mit denen des Trichlorphenols (I) aus *p*-Amidophenol lehrt, bestimmt verschieden von letzterem. Es ist demnach das 2, 4, 5- (3, 4, 6-) Trichlorphenol (X).

Wir haben das 2, 4, 5-Trichlorphenol (X) durch Behandlung mit farbloser konzentrierter Salpetersäure in Eisessiglösung in das 2, 4, 5-Trichlor-6-Nitrophenol (XI) übergeführt.

Das 2, 4, 5-Trichlorphenol (X) ist übrigens von HOLLEMAN⁴ bereits beschrieben worden. HOLLEMAN geht ebenfalls von *p*-Dichlorbenzol aus, chloriert dasselbe zum 1, 2, 4, 5-Tetrachlorbenzol (XII) und behandelt letzteres mit Natriummethylat im geschlossenen Rohr bei 180°, wobei 2, 4, 5-Trichloranisol (XIII) neben 2, 4, 5-Trichlorphenol (X) entsteht.



HOLLEMAN gibt für sein Trichlorphenol wohl keinen Siedepunkt, hingegen den F. P. 66° an. Auch das Anisol ist von HOLLEMAN nicht durch Destillation gereinigt worden, so mag es zu erklären sein, daß der von HOLLEMAN angegebene F. P. des Anisols bloß 70° ist, während wir 77° gefunden haben. Das Benzoat schmilzt nach HOLLEMAN'S Angaben bei 92° in voller Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen. Jedenfalls kann kein Zweifel mehr obwalten, daß unser Trichlorphenol mit der Substanz von HOLLEMAN identisch ist.

Zur Charakterisierung unseres 2, 4, 5-Trichlorphenols (X) haben wir es mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Eisenpulver als Katalysator behandelt. Dabei nimmt es glatt zwei Bromatome auf, es resultiert das 2, 4, 5-Trichlor-3, 6-Dibromphenol (XIV).

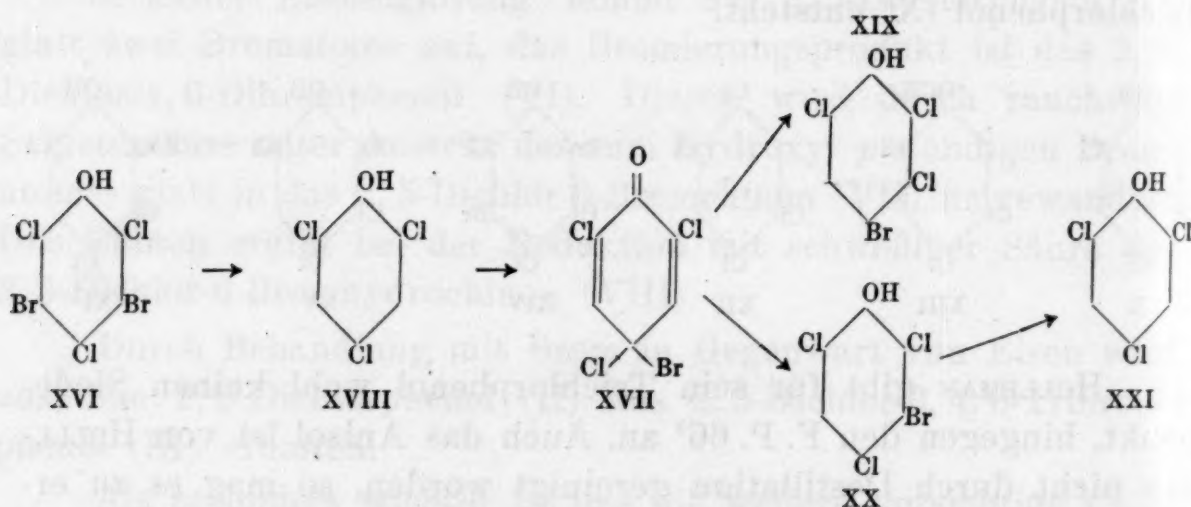
Auch haben wir die Monobromierung des 2, 4, 5-Trichlor-

⁴ Rec. trav. chim. 39, S. 736—750 (Chem. Centr. 1921, III, S. 621).

phenols (X) durchgeführt. Zu diesem Zwecke haben wir das Trichlorphenol in kalter Eisessiglösung mit einer Lösung von 1 Mol Brom in Eisessig versetzt. Dabei tritt das Brom in die Orthostellung zum Hydroxyl, es wird das 2,4,5-Trichlor-6-Bromphenol erhalten (XV).

Über die Bromierung des gewöhnlichen 2,4,6-Trichlorphenols hatte eine Arbeit von M. KOHN und G. DÖMÖTÖR⁵ bereits berichtet. Die Genannten haben das 2,4,6-Trichlorphenol durch Behandlung mit Brom in Gegenwart von Eisen in das 2,4,6-Trichlor-3,5-Dibromphenol (XVI) übergeführt.

Ferner haben M. KOHN und F. RABINOWITSCH⁶ durch Einwirkung von Brom-Bromkaliumlösung auf das 2,4,6-Trichlorphenol (XVIII) das Trichlorphenolbrom (XVII) dargestellt und letzteres durch Erhitzen mit Schwefelsäure zu einem Trichlorbromphenol [2,4,6-Trichlor-3-Bromphenol (XX) oder 2,3,6-Trichlor-4-Bromphenol (XIX)] umgelagert.



Wir haben gefunden, daß aus dem von M. KOHN und G. DÖMÖTÖR dargestellten 2,4,6-Trichlor-3,5-Dibromphenol (XVI), wenn es mit Zinkstaub und Eisessig gekocht wird, leicht beide Bromatome austreten; das Entbromungsprodukt ist das 2,4,6-Trichlorphenol (XVIII).

Während beim Pentabromphenol, wie seinerzeit M. KOHN J. PFEIFER⁷ gefunden haben, eine Kochdauer von etwa 10 Minuten

⁵ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 207 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 207 u. f.

⁶ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 347 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 347 u. f.

⁷ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 211 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 211 u. f.

sich bereits als vollständig genügend erwiesen hat, um zwei zueinander *p*-ständige Bromatome mit Zinkstaub und Eisessig herauszunehmen, war hier eine Kochdauer von 40 Minuten notwendig. Dieses Ergebnis ist insofern wichtig, weil es wieder lehrt, um wieviel fester auch in dieser Substanz die Chloratome mit dem aromatischen Kern verankert sind wie die Bromatome. Man hätte im vorhinein mit der Möglichkeit rechnen können, daß bei so langer Kochdauer wenigstens eines der zum Hydroxyl *o*-ständigen Chloratome eine Substitution gegen Wasserstoff erfährt. Unsere Versuche führen jedoch zu dem Ergebnis, daß die in *m*-Stellung befindlichen Bromatome gegen Wasserstoff schon ersetzt sind, bevor noch ein Chloratom austreten konnte.

Wir haben ferner auch die Entbromung des Trichlorbromphenols, welches, wie im vorangehenden dargelegt wurde, auf Grund seiner Bildung das 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol (XX) oder das 2, 3, 6-Trichlor-4-Bromphenol (XIX) sein kann, ausgeführt. Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig erhielten wir auch hier in glatter Reaktion das gewöhnliche 2, 4, 6-Trichlorphenol (XXI). Wir haben das Trichlorphenol durch Darstellung seines Anisols und seines Benzoylderivates identifiziert.

Daß das Trichlorbromphenol bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig glatt das gewöhnliche 2, 4, 6-Trichlorphenol (XXI) liefert, bestätigt die in der Arbeit von M. KOHN und F. RABINOWITSCH⁸ dem Trichlorbromphenol erteilte Struktur (XX); denn gewöhnliches 2, 4, 6-Trichlorphenol (XXI) kann sich nur aus dem 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol (XX) durch Austritt eines zum Hydroxyl metaständigen Bromatoms und seine Substitution durch ein Wasserstoffatom, nicht aber aus dem 2, 3, 6-Trichlor-4-Bromphenol (XIX) gebildet haben.

In der XXI. Mitteilung über Bromphenole ist von M. KOHN und A. ZANDMANN⁹ das durch Bromierung des *m*-Chlorphenols in Gegenwart von Eisen entstehende *m*-Chlortetrabromphenol beschrieben worden.

Zur Ergänzung der von M. KOHN und A. ZANDMANN vorliegenden Angaben über das *m*-Chlortetrabromphenol haben wir das *m*-Chlortetrabromphenol nochmals dargestellt, die Reinheit unseres

⁸ A. a. O.

⁹ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 341, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 341.

Körpers durch Analyse kontrolliert und durch Herrn Dr. HLA-WATSCH eine kristallographische Untersuchung vornehmen lassen.

Darstellung des 2,5-Dichlorphenols (II) aus dem 2,5-Dichloranilin.

Wir haben 2,5-Dichlorphenol aus *p*-Dichloranilin dargestellt; dabei hat sich folgende Arbeitsweise bewährt:

Das von der I. G. Farbenindustrie (Griesheim) uns zur Verfügung gestellte, etwas bräunliche *p*-Dichloranilin wurde zunächst zum Zwecke der Reinigung destilliert. Das Produkt zeigte den einheitlichen Siedepunkt 241—242°. Das Destillat ist farblos und erstarrt vollständig. 90 g des frisch destillierten *p*-Dichloranilins werden mit 300 cm³ konz. Schwefelsäure übergossen und so lange erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit einer Lösung 42 g Natriumnitrit in 300 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Die Diazolösung wird nun unter Kühlung vorsichtig in einen geräumigen Kolben mit 300 cm³ Wasser gegossen und unter Rückfluß 2 bis 3 Stunden über kleiner Flamme erhitzt.

Bei der Bereitung der Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure muß folgendes beachtet werden: Das Natriumnitrit wird in einer Reibschale fein zerpulvert und in sehr kleinen Portionen unter Kühlung und ständigem Schütteln in die Schwefelsäure eingetragen. Bei Nichtbeachtung dieser Maßregel wird die Lösung stark erhitzt und es entweichen stürmisch NO₂-Dämpfe, wodurch die Lösung für die Diazotierung unbrauchbar wird.

Nachdem die Stickstoffentwicklung aufgehört und das Phenol sich als braun gefärbtes Öl am Boden des Gefäßes ausgeschieden hat, wird der Inhalt des Kolbens nach dem Abkühlen mit 300 cm³ Wasser versetzt und sofort einer Wasserdampfdestillation unterzogen. NOELTING und KOPP¹⁰ haben das Phenol zuerst mit Äther gesammelt und erst nach dem Abdestillieren des Äthers die Wasserdampfdestillation vorgenommen. In der Vorlage sammelt sich ein gelblich gefärbtes Öl, das jedoch rasch zu Kristallen erstarrt. Da das Phenol in Wasser erheblich löslich ist, haben wir die Flüssigkeit in der Vorlage mit Kochsalz gesättigt, dann das Phenol mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, den Äther abdestilliert und den Rückstand der

¹⁰ A. a. O.

Destillation unterzogen. Das 2,5-Dichlorphenol siedet unzersetzt bei 209—211° unter normalem Druck. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug $76\text{ g} = 86\%$ der Theorie.

10 g 2,5-Dichlorphenol werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Benzoylchlorid und Kalilauge versetzt und unter Kühlung tüchtig geschüttelt. Hierbei scheidet sich das Benzoylderivat in weißen Kristallen aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Durch Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol erhält man lange dünne Nadeln vom F. P. 69°.

5.229 mg Substanz lieferten 11.180 mg CO_2 , und 1.44 mg H_2O .

Gef.: C 58.33, H 3.08%.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$: C 58.27, H 3.02%.

2,5-Dichloranisol (III).

20 g durch Destillation gereinigtes 2,5-Dichlorphenol (II) werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge versetzt und eine Stunde unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das Anisol scheidet sich als gelblich gefärbtes Öl ab. Nach dem Abkühlen wird das Anisol mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand einer Destillation unterzogen.

Das 2,5-Dichloranisol siedet unzersetzt bei 225—227° (unkorr.) unter einem Drucke von 752 mm. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche erst nach einiger Zeit zu Kristallen erstarrt.

2,5-Dichlor-4,6-Dinitroanisol (V).

Das durch Destillation gereinigte 2,5-Dichloranisol (20 g) wird vorsichtig unter Eiskühlung in kleinen Portionen in 80 cm³ rauchende Salpetersäure eingetragen. Es tritt heftige Reaktion ein. Man fügt 80 cm³ konz. Schwefelsäure hinzu, läßt einige Minuten stehen und gießt schließlich in kaltes Wasser. Es scheidet sich eine ölige Masse aus, die beim Stehen zu gelben Kristallen erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und trocknet im Vakuum. Man kristallisiert aus 96%igem Alkohol, verreibt die umkristallisierte Substanz mit 3%iger Kalilauge, um alkalische Anteile zu entfernen, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und kristallisiert nochmals aus Alkohol um.

Das 2,5-Dichlor-4,6-Dinitroanisol bildet lichtgelbe derbe körnige Kristalle vom F. P. 61—62°.

5·300 mg Substanz lieferten 6·145 mg CO₂ und 0·71 mg H₂O.

Gef.: C 31·63, H 1·50%.

Ber. für C₇H₄Cl₂O₅N₂: C 31·45, H 1·51%.

2,5-Dichlor-4,6-Dibromphenol (VI).

10 g *p*-Dichlorphenol (II) werden in 75 cm³ Eisessig gelöst und in einem Weithalskolben mit einer Lösung von 6½ cm³ Brom in 75 cm³ Eisessig unter Kühlung versetzt. (Für 2 Mole Brom sind theoretisch 19·62 g = 6·54 cm³ Brom erforderlich.) Das Gemisch wird einige Minuten stehen gelassen, dann in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser aus und kristallisiert aus verdünntem Eisessig um. Feine dünne Nadeln vom F. P. 100½°.

Die Ausbeute an noch nicht umkristallisierter Substanz entspricht der Theorie.

5·234 mg Substanz lieferten 4·310 mg CO₂ und 0·28 mg H₂O.

Gef.: C 22·46, H 0·60%.

Ber. für C₆H₂OCl₂Br₂: C 22·45, H 0·63%.

2,5-Dichlor-4,6-Dibromanisol.

10 g 2,5-Dichlor-4,5-Dibromphenol werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in der üblichen Weise methyliert. Das Anisol verreibt man mit Kalilauge, saugt ab, wäscht mit Wasser gründlich aus, trocknet im Vakuum und unterzieht es schließlich der Destillation.

Aus Alkohol kristallisiert das Anisol in dünnen Nadeln, die bei 86—87° schmelzen.

0·2593 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0·1819 g AgJ.

Gef.: OCH₃ 9·27%.

Ber. für C₇H₄OCl₂Br₂: OCH₃ 9·26%.

Das Anisol destilliert unzersetzt bei 303—307° (unkorr.) unter einem Druck von 749 mm.

Oxydation des 2,5-Dichlor-4,6-Dibromphenols (VI) zum 2,5-Dichlor-6-Bromchinon (VII).

25 g rohes, trockenes 2,5-Dichlor-4,6-Dibromphenol (VI) werden in 125 cm³ rauchende Salpetersäure eingetragen. Es tritt

unter Aufsieden und Entwicklung brauner Dämpfe heftige Reaktion ein, wobei das Phenol vollständig in Lösung geht. Man kühlt ab, gießt auf Eisstücke, saugt den sich dabei ausscheidenden Niederschlag ab und wäscht mit Wasser gut aus. Aus Alkohol kristallisieren goldgelbe Blättchen, die bei 161° schmelzen.

4.958 mg Substanz lieferten 5.195 mg CO_2 und 0.36 mg H_2O .

Gef.: C 28.58, H 0.81 %.

Ber. für $\text{C}_6\text{HO}_2\text{Cl}_2\text{Br}$: C 28.15, H 0.39 %.

2, 5 - Dichlor - 6 - Bromhydrochinon (VIII).

15 g 2, 5-Dichlor-6-Bromchinon werden in einem Weithalskolben mit überschüssiger, starker, wässriger schwefliger Säure versetzt und unter Rückflußkühlung eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das auskristallisierte Hydrochinon abgesaugt und im Vakuum getrocknet, das Filtrat mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Hierauf wurde der Rückstand mit der abfiltrierten, vakuumtrockenen Substanz vereinigt und in heißem Benzol gelöst, die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und heiß mit überschüssigem Ligroin versetzt, abgesaugt, mit Ligroin und schließlich mit Petroläther ausgewaschen.

Das auf diese Weise erhaltene reine Hydrochinon bildet Prismen vom F. P. 166° .

4.939 mg Substanz lieferten 5.100 mg CO_2 und 0.62 mg H_2O .

Gef.: C 28.16, H 1.40 %.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}$: C 27.93, H 1.17 %.

5 g 2, 5-Dichlor-6-Bromhydrochinon werden mit überschüssigem Benzoylchlorid und Kalilauge in gewöhnlicher Weise benzoyliert. Das Benzoylderivat wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und schließlich aus heißem Alkohol umkristallisiert. Es bildet körnige Kristalle vom F. P. 141° .

5.482 mg Substanz lieferten 10.445 mg CO_2 und 1.13 mg H_2O .

Gef.: C 51.98, H 2.31 %.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Br}$: C 51.51, H 2.38 %.

2, 5 - Dichlor - 3, 4, 5 - Tribromphenol (IX).

10 g 2, 5-Dichlorphenol werden in einer Porzellanschale mit einer Messerspitze feinsten Eisenpulvers verrieben, gelinde er-

wärmt und dann die dreifache der theoretisch erforderlichen Menge an Brom zugefügt. Wegen der Hygroskopizität des entstehenden Bromwasserstoffes muß der Rand der Schale ununterbrochen mit einer leuchtenden Flamme erhitzt werden, um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhindern. Nur so gelingt eine vollständige Bromierung. Das unverbrauchte überschüssige Brom wird nach beendeter Reaktion auf dem siedenden Wasserbade verjagt. Zur Reinigung muß das Rohprodukt eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade mit verdünnter Salzsäure (1:1) erwärmt und sodann in der Reibschale gründlich verrieben werden. Die erhaltene feinpulvrige Substanz wird mit verdünnter Salzsäure, nachher mit Wasser gut gewaschen, um Brom und Eisenbromid vollständig zu entfernen.

Für die Analyse wurde aus Eisessig umkristallisiert, mit Wasser ausgewaschen und nachher über Schwefelsäure und Ätzkalk im Vakuum getrocknet.

Dünne Nadeln vom F. P. 206°.

Die Ausbeute an noch nicht umkristallisierter Substanz entspricht der Theorie.

2·913 mg Substanz lieferten 2·248 mg Halogen.

Gef.: Halogen 77·18%.

Ber. für $C_6HOCl_2Br_3$: Halogen 77·72%.

Herr Dr. Hlawatsch hatte die Güte, die Substanz kristallographisch zu untersuchen, und teilt darüber folgendes mit: Es gelang weder aus Alkohol noch aus Benzol noch aus schwach verdünntem Alkohol gute Kristalle zu ziehen, man erhält durchgängig nur dünne, an den Enden spießig verlaufende Nadeln ohne erkennbare Endflächen. Aber auch die Flächen der Orthodomenzone gaben sehr stark schwankende Werte (innerhalb 2—3° schwankend), so daß es nicht möglich war, einen Unterschied gegen andere Glieder der Reihe festzustellen. Sicher beobachtbar sind drei Flächenpaare, die den Flächen d (101), t ($\bar{1}01$) und r (001) bei Metachlortetrabromphenol entsprechen.

Die Winkel, die die drei Flächen miteinander bilden, sind: $d:r$ 56° 42' (56° 55'), $d:t$ = 57° 45' (57° 46'), $r:t$ = 64° 58' (65° 18'). (In Klammern die betreffenden Werte bei Metachlortetrabromphenol.)

Die optischen Eigenschaften sind die gleichen wie bei den

übrigen Gliedern der Gruppe (hohe Doppelbrechung, optische Achsen, Ebene senkrecht auf die Symmetrieebene, in der Längsrichtung α , vermutlich die spitze Bissexie).

2,5-Dichlor-3,4,6-Tribromanisol.

15 g durch Bromierung des 2,5-Dichlorphenols erhaltenes 2,5-Dichlor-3,4,6-Tribromphenol werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in üblicher Weise methyliert. Das Anisol wird mit 10%iger Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Aus heißem Alkohol kristallisiert das Anisol in Nadeln, welche bei 143—144° schmelzen.

0.1492 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0.0846 g AgJ.

Gef.: OCH_3 7.49%.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_2\text{Br}_3$: OCH_3 7.50%.

Das aus Alkohol umkristallisierte Anisol siedet unzersetzt bei 352—355° (unkorr.) bei 751 mm Druck.

Darstellung des 2,4,5-Trichlorphenols (X) aus dem 2,5-Dichlorphenol (II) durch Chlorierung.

30 g durch Destillation gereinigtes 2,5-Dichlorphenol werden in 200 cm^3 Eisessig gelöst und unter Kühlung etwas weniger als ein Mol verdünntes, trockenes Chlorgas eingeleitet. Das Chlor haben wir durch Einwirkung von 72½ cm^3 HCl (67 cm^3 HCl $D = 1.19 + 5\frac{1}{2}$ cm^3 Wasser) auf 11 g Kaliumpermanganat dargestellt, durch Leiten durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet und mit CO_2 verdünnt. Das Einleiten des Chlors hat sehr langsam und unter fortwährendem Schütteln des Chlorierungskolbens zu erfolgen. Nachdem das ganze Chlor eingeleitet ist, wird einige Minuten stehen gelassen und dann in kaltes Wasser gegossen. Dabei scheidet sich das Trichlorphenol als gelblich gefärbtes Öl ab. Man sammelt es mit Äther, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und unterzieht den Rückstand einer Destillation.

Durch Umkristallisieren des destillierten, durch darauffolgende Wasserdampfdestillation nochmals gereinigten Trichlorphenols aus Petroläther erhielten wir wollige Nadeln vom F. P. 63°.

Die Analysen lassen keinen Zweifel, daß Trichlorphenol vorliegt:

- I. 5.530 *mg* Substanz lieferten 7.400 *mg* CO₂ und 0.76 *mg* H₂O
II. 3.565 *mg* „ „ 1.902 *mg* Cl.

Gef.: I. C 36.51, H 1.54; II. Cl 53.35%.

Ber. für C₆H₃OCl₃: C 36.50, H 1.53, Cl 53.88%.

Das reine 2, 4, 5-Trichlorphenol destilliert unzersetzt bei 244—248° (unkorr.) unter einem Drucke von 746 *mm*.

10 *g* reines 2, 4, 5-Trichlorphenol werden mit überschüssigem Benzoylchlorid und Kalilauge in üblicher Weise benzoyliert. Das Benzoylderivat saugt man ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und läßt es im Vakuum trocknen.

Durch Umkristallisation aus heißem Alkohol feine, sehr dünne Nadeln vom F. P. 92—93°.

4.710 *mg* Substanz lieferten 8.930 *mg* CO₂ und 0.96 *mg* H₂O.

Gef.: C 51.73, H 2.28%.

Ber. für C₁₃H₇O₂Cl₃: C 51.76, H 2.34%.

2, 4, 5 - Trichloranisol (XIII).

20 *g* durch Chlorierung von 2, 5-Dichlorphenol gewonnenes und durch Destillation und nachherige Wasserdampfdestillation gereinigtes 2, 4, 5-Trichlorphenol werden in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt das ölige Anisol am Boden des Kolbens kristallinisch. Es wird mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand einer Destillation unterzogen.

Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol Nadeln vom F. P. 77½°.

- I. 4.630 *mg* Substanz lieferten 6.830 *mg* CO₂ und 1.02 *mg* H₂O
II. 3.679 *mg* „ „ 1.850 *mg* Cl.

Gef.: I. C 40.22, H 2.44; II. Cl 50.47%.

Ber. für C₇H₃OCl₃: C 39.73, H 2.38, Cl 50.32%.

Das 2, 4, 5-Trichloranisol siedet unzersetzt bei 252—255° (unkorr.) unter einem Druck von 742 *mm*.

2, 4, 5 - Trichlor - 3, 6 - Dibromphenol (XIV).

10 g durch Chlorierung des 2, 5-Dibromphenols und durch Destillation gereinigtes 2, 4, 5-Trichlorphenol werden in einer Porzellanschale mit der theoretisch erforderlichen Menge Brom versetzt; es tritt heftige Reaktion unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach dem Aufhören derselben streut man ein wenig Eisenpulver auf die Substanz, erhitzt gelinde und fährt mit dem Zusetzen von Brom fort. Da die geringste Menge von Feuchtigkeit die Reaktion verzögert, manchmal sogar verhindern kann, muß sie durch dauerndes Erhitzen des Randes der Schale mit einer leuchtenden Flamme ferngehalten werden. Wenn im ganzen 14 cm^3 Brom, d. i. die zweifache der theoretisch erforderlichen Menge, schon zugefügt ist, rührt man mit einem Glasstab um, verjagt das überschüssige Brom durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Drahtnetz und läßt eine Stunde stehen. Um das Eisenbromid in Lösung zu bringen, wird die steinharte Masse mit verdünnter Salzsäure verrieben und das Gemisch eine Stunde auf siedendem Wasserbade erhitzt. Dann wird die Substanz neuerlich fein verrieben, abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gründlich ausgewaschen.

Das 2, 4, 5-Trichlor-3, 6-Dibromphenol kristallisiert aus Eisessig in langen Nadeln vom F. P. 195° .

- I. 4.359 mg Substanz lieferten 3.190 mg CO_2 und $0.10\text{ mg H}_2\text{O}$
 II. 2.728 mg „ „ „ 2.030 mg Halogen.

Gef.: I. C 19.97, H 0.26; II. Halogen 74.42%.

Ber. für $\text{C}_6\text{HOCl}_3\text{Br}_2$: C 20.28, H 0.28, Halogen 74.94%.

5 g 2, 4, 5-Trichlor-3, 6-Dibromphenol werden mit überschüssigem Benzoylchlorid und 10%iger Kalilauge in üblicher Weise benzyliert. Das Benzoylderivat wird abgesaugt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Prismen vom F. P. 176° .

5.272 mg Substanz lieferten 6.550 mg CO_2 und $0.53\text{ mg H}_2\text{O}$.

Gef.: C 33.90, H 1.13%.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Br}_2$: C 33.98, H 1.10%.

2, 4, 5 - Trichlor - 6 - Bromphenol (XV).

5 g durch Destillation gereinigtes 2, 4, 5-Trichlorphenol werden in 70 cm^3 Eisessig gelöst und unter Kühlung 2 cm^3 Brom

(theoretisch sind $6.48\text{ g} = 2.16\text{ cm}^3$ Brom erforderlich) in 75 cm^3 Eisessig hinzugegeben. Man gießt in kaltes Wasser, saugt den weißen, flockigen Niederschlag ab und wäscht mit viel Wasser gründlich aus.

Durch Umkristallisation aus Eisessig Nadeln vom F. P. 81° .

- I. 5.100 mg Substanz lieferten 4.825 mg CO_2 und $0.48\text{ mg H}_2\text{O}$
 II. 3.100 mg „ „ 2.100 mg Halogen.

Gef.: I. C 25.81 , H 1.05 ; II. Halogen 67.74% .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{OCl}_3\text{Br}$: C 26.06 , H 0.73 , Halogen 67.43% .

5 g 2, 4, 4-Trichlor-6-Bromphenol werden mit überschüssigem Benzoylchlorid und 10%iger Kalilauge in üblicher Weise benzoyliert. Das Benzoylderivat wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Benzoylderivat kristallisiert aus 96%igem Alkohol in Prismen vom F. P. $116-117^\circ$.

5.376 mg Substanz lieferten 8.050 mg CO_2 und $0.79\text{ mg H}_2\text{O}$.

Gef.: C 40.85 , H 1.64% .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Br}$: C 41.02 , H 1.59% .

2, 4, 5 - Trichlor - 6 - Nitrophenol (XI).

5 g 2, 4, 5-Trichlorphenol werden in Eisessig gelöst und die Lösung mit farbloser, konzentrierter Salpetersäure versetzt. Man läßt einige Minuten stehen, gießt in kaltes Wasser und saugt den ausgeschiedenen, gelben Niederschlag ab, wäscht mit viel Wasser gründlich aus und trocknet schließlich im Vakuum.

Durch Umkristallisation aus Ligroin bei Zusatz einer Spur Petroläther erhält man das reine 2, 4, 5-Trichlor-6-Nitrophenol in gelben Prismen vom F. P. 81° .

Eine Probe des Nitrophenols gibt mit Kalilauge ein schwer lösliches, rotes Kalisalz, mit Natronlauge ein ähnliches (etwas lichter gefärbtes) Natriumsalz.

- I. 5.494 mg Substanz lieferten 6.000 mg CO_2 und $0.58\text{ mg H}_2\text{O}$
 II. 4.995 mg „ „ $0.237\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 17.5° und 766 mm Druck.

Gef.: I. C 29.79 , H 1.18 ; II. N 5.64% .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{NCl}_3$: C 29.71 , H 0.83 , N 5.78% .

Entbromung des 2,4,6-Trichlor-4,5-Dibromphenols (XVI) zum 2,4,6-Trichlorphenol (XVIII).

50 g rohes 2,4,5-Trichlor-4,5-Dibromphenol (XVI)¹¹ werden mit 50 g Zinkstaub vermischt und das Gemisch in einem Kolben mit 150 cm³ Eisessig versetzt und unter Rückflußkühlung 40 Minuten zum Sieden erhitzt. Während der Erhitzungsdauer muß sehr häufig geschüttelt werden. Dann gießt man den Inhalt des Kolbens durch ein Faltenfilter in ein Gefäß mit 2 l kaltem Wasser; es scheidet sich sofort ein schneeweißer Niederschlag ab. Es empfiehlt sich, während des Hineinflutrierens ins Wasser dasselbe mit einem Glasstabe tüchtig umzurühren. Man läßt den Niederschlag absetzen, dekantiert, saugt ab und trocknet im Vakuum.

Durch Umkristallisation aus verdünntem Eisessig erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 67½°.

Das Entbromungsprodukt (2,4,6-Trichlorphenol) destilliert unzersetzt bei 245—252° (unkorr.).

10 g des destillierten durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig aus dem 2,4,6-Trichlor-3,5-Dibromphenol (XVI) erhaltenen 2,4,6-Trichlorphenols (XVIII) wurden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in üblicher Weise methyliert. Nach dem Erkalten sammelt man das Anisol mit Äther, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und unterzieht den Rückstand einer Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Durch Umkristallisation aus Alkohol erhält man Nadeln, welche bei 61—62° schmelzen.

0.1512 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0.1664 g AgJ.

Gef.: OCH₃ 14.54%.

Ber. für O₇H₅OCl₃: OCH₃ 14.67%.

Das so erhaltene 2,4,6-Trichloranisol¹² destilliert bei 235 bis 238° (unkorr.) unter einem Drucke von 758 mm.

5 g 2,4,6-Trichlorphenol (gewonnen durch Entbromung des 2,4,6-Trichlor-3,5-Dibromphenols) werden mit überschüssigem

¹¹ Dargestellt nach M. KOHN und G. DOMÖTOR, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 212, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 212.

¹² M. KOHN und M. HELLER, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 95, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 95, haben den Siedepunkt 238—240° gefunden.

Benzoylchlorid und Kalilauge in gewöhnlicher Weise benzoyliert. Das Benzoylderivat wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Kristalle vom F. P. $75\frac{1}{2}^{\circ}$.

Entbromung des 2,4,6-Trichlor-3-Bromphenols (XX) zum 2,4,6-Trichlorphenol (XXI).

Für unsere Versuche haben wir eine Substanz benützt, die von F. RABINOWITSCH im hiesigen Laboratorium seinerzeit bereitet worden ist. Eine Probe haben wir aus verdünntem Eisessig mit Tierkohle umkristallisiert und den F. P. 73° gefunden. Für die Entbromung haben wir das Rohprodukt verwendet.

50 g rohes 2,4,6-Trichlor-3-Bromphenol wurden mit 50 g Zinkstaub innig vermischt, das Gemisch in einem Weithalskolben mit 125 cm^3 Eisessig versetzt und bei häufigem Umschütteln unter Rückflußkühlung 40 Minuten zum Sieden erhitzt. Anfangs tritt sehr stürmische Reaktion ein, dann kocht die Flüssigkeit ruhig und gleichmäßig. Man gießt durch ein Faltenfilter in viel kaltes Wasser, läßt den sich ausscheidenden weißen Niederschlag absetzen, dekantiert, saugt ab, wäscht mit Wasser gut aus und trocknet schließlich im Vakuum.

Durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig erhält man Nadeln vom F. P. $67\text{--}68^{\circ}$. Das durch Entbromung des 2,4,6-Trichlor-3-Bromphenols erhaltene 2,4,6-Trichlorphenol destilliert unzersetzt bei $244\text{--}246^{\circ}$ unter einem Drucke von 748 mm.

5 g dieses durch Destillation gereinigten 2,4,6-Trichlorphenols wurden mit überschüssigem Benzoylchlorid und Kalilauge in der üblichen Weise benzoyliert. Das vakuumtrockene Benzoylderivat wurde aus Alkohol umkristallisiert. Nadeln vom F. P. $75\frac{1}{2}^{\circ}$.

17 g durch Destillation gereinigtes 2,4,6-Trichlorphenol aus 2,4,6-Trichlor-3-Bromphenol werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in der üblichen Weise methyliert. Das Anisol wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Anisol kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom F. P. $61\text{--}62^{\circ}$.

0.1125 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0.1248 g AgJ.

Gef.: OCH_3 14.66%.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_3$: OCH_3 14.67%.

Wir haben zum Vergleiche uns aus reinem 2, 4, 6-Trichlorphenol (Kahlbaum) das Anisol sowie das Benzoylderivat dargestellt.

2, 4, 6 - Trichloranisol.

Das Anisol¹³ bildet Nadeln (Säulen) vom F. P. 61—62°.

0·2136 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0·2357 g AgJ.

Gef.: OCH_3 14·58%.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_3$: OCH_3 14·67%.

Das aus Alkohol umkristallisierte Benzoylderivat bildet Nadeln vom F. P. 75°.

3 - Chlor - 2, 4, 5, 6 - Tetrabromphenol.

Wir haben das *m*-Chlortetrabromphenol nach den Angaben von M. KOHN und A. ZANDMANN¹⁴ dargestellt.

3·190 mg Substanz lieferten 2·537 mg Halogen.

Gef.: Halogen 79·53%.

Ber. für $\text{C}_6\text{HOClBr}_4$: Halogen 79·95%.

Herr Dr. HLAUWATSCH hatte die Güte, diese Substanz kristallographisch zu messen, und teilt folgendes mit:

Beim Umkristallisieren aus Benzol konnten aus den mir zuerst übergebenen Kristallen nur ein einziges Mal meßbare, sehr lange, dünne Nadeln erhalten werden, die in ihren optischen wie kristallographischen Eigenschaften ganz analog denen des 3, 5-Chlors und der 3, 4, 5-Cl-Verbindung waren. Die Doppelbrechung schien etwas höher zu sein als bei der zweitgenannten Substanz.

An Flächen wurden beobachtet: *r* (001), *d* (101), *t* ($\bar{1}01$), *h* (100) und *m* (110), außerdem aber noch Flächen an einem Kristall, deren Index noch nicht sichergestellt werden konnte, da die Vermutung, daß Zwillingsbildung nach *d* vorlag, bestand. Die Projektion auf (010) lieferte jedoch keinen Anhaltspunkt. Die Flächen sollten danach ($\bar{2} \cdot 0 \cdot 11$), (103) und 702) sein. Die Dichte, mittels Schwebemethode bestimmt, ergab 2·968.

¹³ Kristallmessung des 2, 4, 6-Trichloranisols von K. HLAUWATSCH, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 355, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 355.

¹⁴ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 341, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 341.

Später wurde mir eine andere Präparation derselben Substanz übergeben, die aus Benzol ebenfalls nur schlecht meßbare Kristalle gab, aus Alkohol nur spießige Kristallbündel, die einer Messung ganz unzugänglich waren. Die aus Benzol erhaltenen waren meist nach d etwas abgeplattete Nadeln, die Fläche d selbst war meist gekrümmt und die Kristalle liefen daher meist in eine scharfe Schneide aus, ein einziges zeigte eine gute Endfläche (n), die dem Index (120) bei gleicher Aufstellung wie bei der ersten entsprach. Es wurden darum nur zwei Kristalle gemessen, die aber zweifelsohne andere, wenn auch ähnliche Winkel in der Orthodomenzone besaßen als die erstdargestellte.

In der folgenden Tabelle sind die Positionswinkel nebeneinander gestellt.

Bbe.	Symbol Gdt.	Symbol Miller	Erstgelieferte		Zweitgelieferte	
			ξ_0	$90-\eta$	ξ_0	$90-\eta$
h	$\infty 0$	(100)	$89^\circ 00'$	$89^\circ 56'$	$90^\circ 90'$ (Ausgang)	$90^\circ -'$
r	0	(001)	5 28	90 01	7 36	90 —
d	10	(101)	62 23	89 58	63 46	ca. 86°
t	$\overline{10}$	($\overline{101}$)	— 59 50	90 02	— 60 26	89 53
m	∞	(110)	89 40	26 14	(90	$26^\circ 55'$ (ber.)
n	$\infty 2$	(120)	—	—	90 41	14—15

Zu bemerken ist, daß der Ausgangspunkt bei I nach der Zonenformel berechnet wurde und dann, da h schlechtes Signal gab, m für μ mit halbem Gewicht eingeführt wurde, die Differenz ist also sicher zu groß, um auf gewöhnliche Ausbildungsfehler zurückgeführt werden zu können.

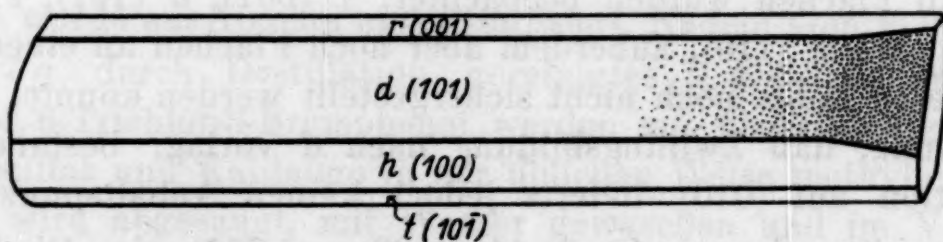


Fig. 1

Die Figur zeigt die Ausbildung der zweitdargestellten Kristalle.

Für I berechnen sich die Elemente wie folgt: $p_0 = 1.8078$, $q_0 = 3.6672$; $a:b:c = 2.0381:1:3.6857$; $\mu = 180 - \beta = 84^\circ 26\frac{2}{3}'$; aus dem Molekulargewicht 444.34 und der oben angeführten Dichte

berechnen sich die topischen Parameter: $\chi = 5.535$, $\psi = 2.7158$, $\omega = 10.021$.

Für II: $p_0 = 1.8794$, $q_0 = 3.7002$, $\mu = 180 - \beta = 82^\circ 24'$; $a:b:c = 1.9862:1:3.733$ (Dichte konnte nicht bestimmt werden).

Die optischen Eigenschaften ließen keine Identifizierung bzw. Unterscheidung zu. Die Kristalle von II waren übrigens, anscheinend durch Zersetzungsvorgänge, mehr bräunlich gefärbt¹⁵.

Der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam, welche diese Arbeit durch Gewährung einer Subvention aus dem van 't Hoff-Fonds gefördert hat, sagen wir den ehrerbietigsten Dank. Desgleichen danken wir verbindlichst der I. G. Farbenindustrie (Werk Griesheim) für die unentgeltliche Überlassung des *p*-Dichloranilins.

¹⁵ Die Genauigkeit auf 4 Dezimalen ist nur zur Rechnungskontrolle.

Über gebromte Hydrochinon- und Toluhydrochinonäther

(XXXVII. Mitteilung über Bromphenole)

Von

MORITZ KOHN und L. STEINER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie, ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus der Van't Hoff-Stiftung der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1931)

Die Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers hat BENEDIKT¹ vor 50 Jahren in Eisessiglösung ausgeführt. Sein Bromierungsprodukt war ein Dibromhydrochinonmonomethyläther. BENEDIKT gibt für seinen Dibromhydrochinonmonomethyläther weder einen Schmelzpunkt noch Analysenzahlen an. Die Bromierung nach BENEDIKTS Angaben haben M. KOHN und L. W. GUTTMANN² vor sieben Jahren im hiesigen Laboratorium wiederholt. Sie haben gefunden, daß sich das Bromierungsprodukt nicht gut reinigen läßt. Das Rohprodukt wurde von ihnen mit Kali und Dimethylsulfat methyliert, wobei der 2,5-Dibromhydrochinon-dimethyläther (II) erhalten wurde. KOHN und GUTTMANN kamen daher zu dem Schlusse, daß das nach BENEDIKTS Angaben dargestellte Bromierungsprodukt jedenfalls den 2,5-Dibromhydrochinonmonomethyläther (I) enthalten müsse.

Später hat sich im hiesigen Laboratorium J. J. SUSZMANN³ ebenfalls mit der Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers beschäftigt. Er hat die Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff mit 2 Mol Brom vorgenommen und konnte nach dem Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffes durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig ein Präparat vom Schmelzpunkt 70° gewinnen, welches vollständig analysiert wurde und dabei auf einen Dibromhydrochinonmonomethyläther stimmende Zahlen ergab. Wir haben nach J. J. SUSZMANN'S Vorschrift gearbeitet und sein Bromierungsprodukt

¹ Monatsh. Chem. 1, 1880, S. 368, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 89, 1880, S. 368.

² Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 574 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 574 u. f.

³ Dissertation, WIEN 1926.

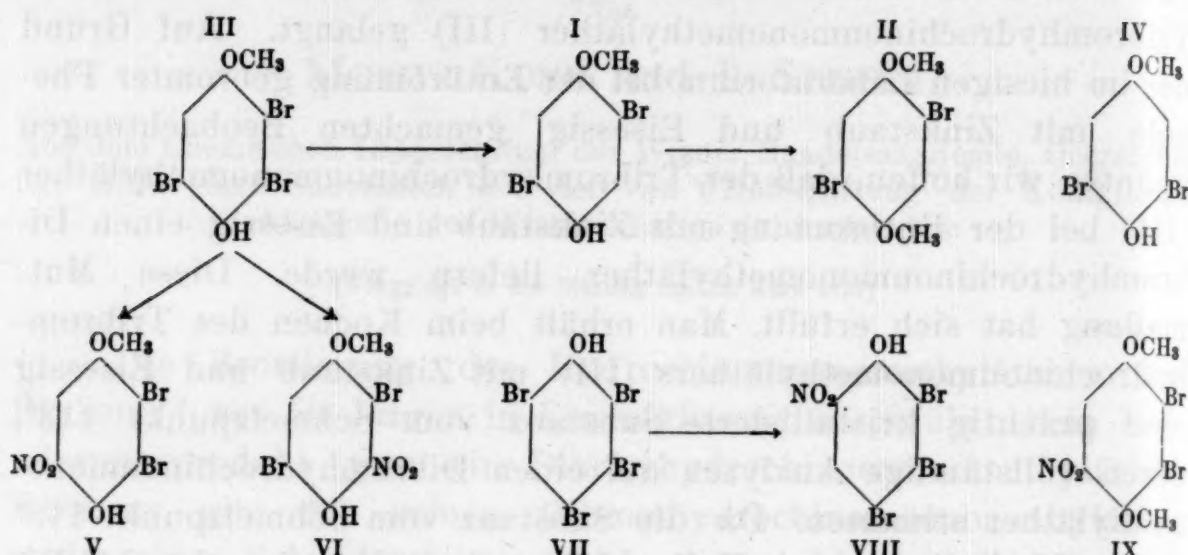
azetyliert. Das Azetat schmilzt bei 86° und lieferte bei der Analyse die für das Azetat des Dibromhydrochinonmonomethyläthers stimmenden Zahlen.

Die Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers⁴ mit überschüssigem Brom ohne Anwendung eines Lösungsmittels haben M. KOHN und S. GRÜN⁵ vorgenommen. Sie sind dabei zum Tribromhydrochinonmonomethyläther (III) gelangt. Auf Grund der im hiesigen Laboratorium bei der Entbromung gebromter Phenole mit Zinkstaub und Eisessig gemachten Beobachtungen konnten wir hoffen, daß der Tribromhydrochinonmonomethyläther (III) bei der Entbromung mit Zinkstaub und Eisessig einen Dibromhydrochinonmonomethyläther liefern werde. Diese Mutmaßung hat sich erfüllt. Man erhält beim Kochen des Tribromhydrochinonmonomethyläthers (III) mit Zinkstaub und Eisessig eine prächtig kristallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 113°, deren vollständige Analysen auf einen Dibromhydrochinonmonomethyläther stimmten. Da die Substanz vom Schmelzpunkt 113° bei der Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat glatt den 2, 5-Dibromhydrochinondimethyläther (II) liefert, muß sie der reine 2, 5-Dibromhydrochinonmonomethyläther (I) sein. Der nach BENEDIKT'S Vorschrift in Eisessiglösung und nach den Angaben von J. J. SUSZMANN in Tetrachlorkohlenstofflösung dargestellte Dibromhydrochinonmonomethyläther wird wahrscheinlich ein Gemenge der beiden isomeren Dibromhydrochinonmonomethyläther (I und IV) vorstellen. Es erscheint als gesichertes Ergebnis unserer Versuche, daß reiner 2, 5-Dibromhydrochinonmonomethyläther (I) nur durch Entbromung der Tribromverbindung (III) darstellbar ist. Übrigens kann der Tribromhydrochinonmonomethyläther (III) auch entbromt werden, wenn man ihn mit Zinkstaub, Eisessig und Essigsäureanhydrid kocht. Man erhält ein Azetylderivat vom Schmelzpunkte 89°, dessen Analyse lehrt, daß ein Bromatom bei der Azetylierung gleichzeitig ausgetreten ist. Es liegt demnach der azetylierte 2, 5-Dibromhydrochinonmonomethyläther vor. Dem Schmelzpunkte nach unterscheidet sich das genannte Azetylderivat nicht viel von dem Azetylderivat des Tribromhydrochinonmonomethyläthers, welches nach unseren Beobachtungen bei 91° schmilzt.

⁴ Im Versuchsteil ist eine verbesserte Darstellungsmethode des Hydrochinonmonomethyläthers beschrieben.

⁵ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 665, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 665.

In der Arbeit von M. KOHN und S. GRÜN⁶ ist über die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Tribromhydrochinonmonomethyläther (III) berichtet worden. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure wird ein zum Hydroxyl orthoständiges Bromatom gegen eine Nitrogruppe ausgetauscht und ein Nitrodibromhydrochinonmonomethyläther (V oder VI) gebildet.



Die Formel (V) ist die viel wahrscheinlichere, denn das 2,3,4,6-Tetrabromphenol (VII) tauscht bei der Einwirkung von salpetriger Säure, wie M. KOHN und J. J. SUSZMANN⁷ angeben, auch das freistehende, in der 6-Stellung befindliche, einem zweiten Bromatom nicht benachbarte Bromatom gegen eine Nitrogruppe aus, indem das 2,3,4-Tribrom-6-nitrophenol entsteht (VIII). Das Silbersalz des KOHN-GRÜNSCHEN Dibromnitrohydrochinonmonomethyläthers (V) wurde von uns durch Umsetzung mit Jodmethyl in den Nitrodibromhydrochinondimethyläther (IX) verwandelt.

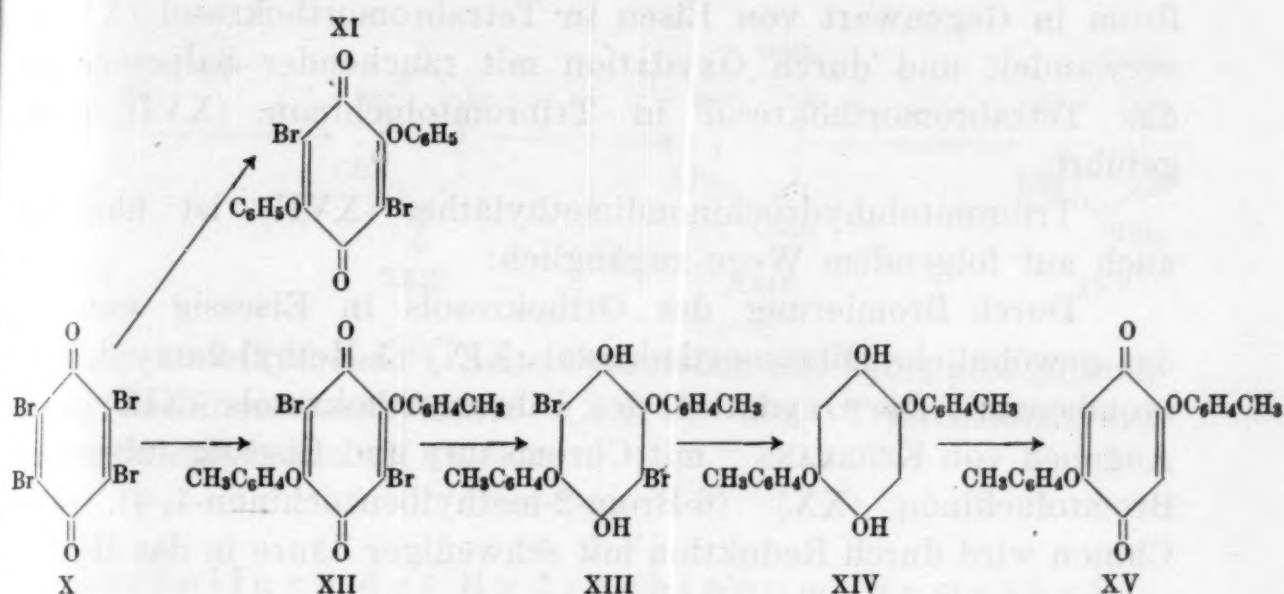
Wir haben ferner den Hydrochinondimethyläther (1 Mol) der Einwirkung von 1 Mol Phosphorpentabromid bei Wasserbadtemperatur unterworfen. Wir haben dabei neben einem festen, durch Destillation und Abkühlung abtrennbaren, bei 147° schmelzenden Produkt (dem 2,5-Dibromhydrochinondimethyläther II) eine bei 253—260° (unkorr.) siedende Flüssigkeit gewonnen. Ihrem Siedepunkte nach ist die flüssige Fraktion zweifellos identisch mit dem von NOELTING und WERNER⁸ entdeckten Monobromhydrochinondimethyläther.

⁶ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 666, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 666.

⁷ Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 575 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 575 u. f.

⁸ Ber. D. ch. G. 23, S. 3250, fanden den Siedepunkt bei 262—265° (korr.).

Von M. KOHN und J. J. SUSZMANN⁹ wurde beobachtet, daß der von JACKSON und GRINDLEY¹⁰ entdeckte, bei der Einwirkung von Alkaliphenolaten auf Bromanil (X) entstehende Bromanilsäurediphenyläther (XI) sich bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig vollständig entbromen läßt.



Wir haben zunächst untersucht, ob sich für die Umsetzung mit Bromanil (X) auch Homologe des Phenols eignen. Wir haben festgestellt, daß eine glatte Umsetzung mit Parakresolaten erfolgt. Das Reaktionsprodukt aus Bromanil und Parakresolaten ist der Bromanilsäurediparakresyläther (XII).

Wir haben letzteren (XII) mit Eisessig und Zinkstaub anhaltend gekocht. Der Bromanilsäure-2,5-diparakresyläther wird zuerst zum 2,5-Diparakresyläther des 1,2,4,5-Tetraoxy-3,6-dibrombenzols (XIII) und letzteres durch vollständige Entbromung zum 2,5-Diparakresyläther des 1,2,4,5-Tetraoxybenzols (XIV) reduziert. Bei der Oxydation mit Chromsäure gibt XIV ein gelbes Chinon, den 2,5-Diparakresyläther des 2,5-Dioxychinons (XV). Wir haben ferner das halogenfreie Hydrochinon (XIV) mit Kali und Dimethylsulfat methyliert und so den 1,4-Dimethyläther-2,5-diparakresyläther des 1,2,4,5-Tetraoxybenzols erhalten.

SARAUW¹¹ hat beobachtet, daß Bromanil (X) beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig Tetrabromhydrochinon gibt. Bei Einhaltung der SARAUWSCHEN Angaben kann man aus dem Tribromtoluchinon (XVI) den Tribromtoluhydrochinondimethyläther

⁹ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 204, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 204.

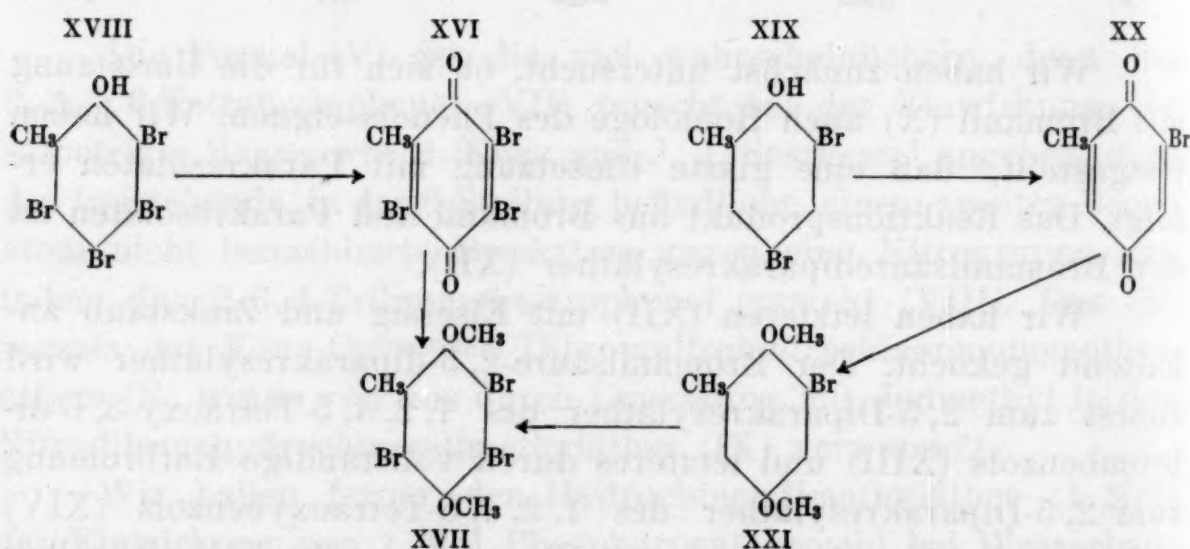
¹⁰ JACKSON und GRINDLEY, Am. Chem. J. 17, S. 651.

¹¹ Ann. 209, S. 124.

(XVII) gewinnen. Nach dem Kochen des Tribromtoluchinons (XVI) mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig liefert das Rohprodukt bei der Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat den Tribromtoluhydrochinondimethyläther (XVII). Wir haben für diese Versuche Orthokresol als Ausgangsmaterial benützt, letzteres mit Brom in Gegenwart von Eisen in Tetrabromorthokresol (XVIII) verwandelt und durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure das Tetrabromorthokresol in Tribromtoluchinon (XVI) übergeführt.

Tribromtoluhydrochinondimethyläther (XVII) ist übrigens auch auf folgendem Wege zugänglich:

Durch Bromierung des Orthokresols in Eisessig entsteht das gewöhnliche Dibromorthokresol (XIX) (1-Methyl-2-oxy-3, 5-dibrombenzol). Die Oxydation des Dibromorthokresols (XIX) nach Angaben von KEHRMANN¹² mit Chromsäure und Eisessig führt zum Bromtoluchinon (XX) (6-Brom-2-methylbenzochinon-1, 4). Das Chinon wird durch Reduktion mit schwefliger Säure in das Hydro-



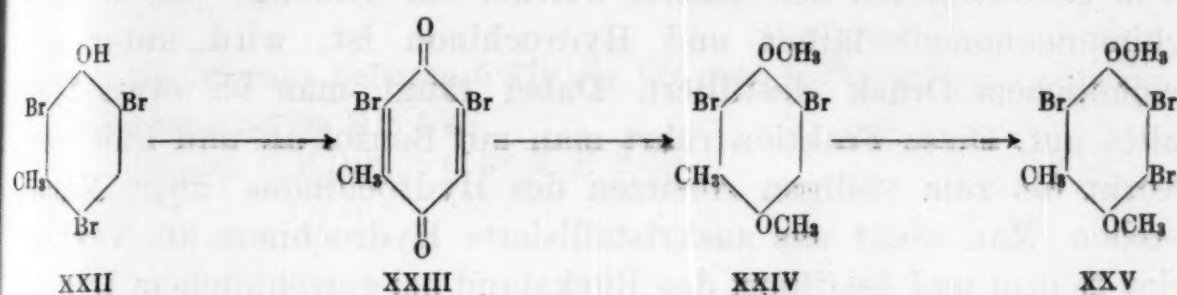
chinon verwandelt, welches bei der Behandlung mit Kali und Dimethylsulfat zu dem flüssigen, bei 258—260° siedenden Bromtoluhydrochinon-dimethyläther (3-Brom-2,5-dimethoxy-1-methylbenzol (XXI) führt. Beim Übergießen des letzteren mit Brom entsteht der Tribromtoluhydrochinondimethyläther (XVII).

Ausgehend vom Metakresol kann man zum Dibromtoluchinon-dimethyläther (XXIV) (4,6-Dibrom-2,5-dimethoxy-1-methylbenzol) gelangen. Das Tribrommetakresol (XXII) ist durch Chromsäure nach CLAUS und HIRSCH¹³ zum Dibromtoluchinon (XXIII) (3,5-Dibrom-2-methyl-1,4-benzochinon) oxydierbar.

¹² Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 2023.

¹³ J. prakt. Chem. (2), 39, S. 60.

Durch Reduktion des Chinons wird das Hydrochinon gewonnen. Daraus erhält man durch Methylieren mit Kali und Dimethylsulfat den bei 300° siedenden, bei 73° schmelzenden Dibromtoluhydrochinondimethyläther (XXIV) (4,6-Dibrom-2,5-di-



methoxy-1-methylbenzol). Beim Übergießen mit Brom gibt Dibromtoluhydrochinondimethyläther (XXIV) den Tribromtoluhydrochinondimethyläther (XXV).

Darstellung des Hydrochinonmonomethyläthers.

Wenn man nach der Vorschrift von M. KOHN und L. W. GUTTMANN¹⁴ arbeitet, so dauert das Abblasen des bei jeder Bereitung gebildeten Hydrochinondimethyläthers mit Wasserdampf sehr lange. Hingegen hat sich der folgende wesentlich abgekürzte Weg stets gut bewährt:

Zu 27.5 g Hydrochinon werden 166 cm³ Natronlauge (15%) und 24 cm³ Dimethylsulfat gegeben und in einer Stöpselflasche geschüttelt. Nachher wird in einem Kolben unter Rückflußkühlung aufgeköcht und unter Rückflußkühlung vollständig erkalten gelassen. Man gießt in ein Becherglas, läßt über Nacht stehen und saugt den ausgeschiedenen Hydrochinondimethyläther ab. Das Filtrat säuert man mit Schwefelsäure an und läßt in einer Kältemischung stehen, wobei sich der Hydrochinonmonomethyläther neben anorganischen Salzen ausscheidet. Nach dem Absaugen nimmt man mit Äther auf und entfernt die ungelöst gebliebenen Salze durch Filtrieren; dann trocknet man die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und fraktioniert den erhaltenen Hydrochinonmonomethyläther. Siedepunkt 242—250° (unkorr.). Der auf diese Weise erhaltene Hydrochinonmonomethyläther erweist sich nach seinem Siedepunkt als rein.

¹⁴ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 581, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 581.

Noch weitere, allerdings nur mehr kleinere Anteile können gewonnen werden, wenn man die saure Flüssigkeit (das nach dem Absaugen des Hydrochinonmonomethyläthers gewonnene Filtrat) mit Äther wiederholt extrahiert. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers, welcher ein Gemenge von Hydrochinonmonomethyläther und Hydrochinon ist, wird unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei fängt man bis etwa 260° alles auf. Diese Fraktion rührt man mit Benzol an und läßt verkorkt bis zum völligen Absitzen des Hydrochinons über Nacht stehen. Man saugt das auskristallisierte Hydrochinon ab, verjagt das Benzol und destilliert den Rückstand bei gewöhnlichem Druck, wobei man wiederum eine kleine Menge Hydrochinonmonomethyläther gewinnt.

Dibromhydrochinonmonomethyläther¹⁵.

(Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers in Tetrachlorkohlenstofflösung.)

Man löst 12.5 g Hydrochinonmonomethyläther in einem Weithalskolben in Tetrachlorkohlenstoff auf und läßt unter Kühlung aus einem Tropftrichter 11 cm³ (2 Mol) Brom, welches mit 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gemischt ist, langsam zufließen. Nachdem die Reaktion beendet ist, leert man den Kolbeninhalt in eine Porzellanschale um und dampft auf dem siedenden Wasserbad fast zur Trockene ein. Der beim Erkalten kristallinisch erstarrte Rückstand wird aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Die ausfallenden kurzen Nadeln schmelzen bei 70°.

- | | | | | | |
|---------------|----------|-----------|--------------------------|----------|--------------------------|
| I. 4.978 mg | Substanz | lieferten | 5.335 mg CO ₂ | und | 0.91 mg H ₂ O |
| II. 0.2709 g | " | " | nach ZEISEL | 0.2196 g | AgJ |
| III. 0.2829 g | " | " | 0.3805 g | AgBr | |
| IV. 0.3420 g | " | " | 0.4576 g | AgBr. | |

Gef.: I. C 29.24, H 2.04; II. OCH₃ 10.7; III. Br 57.2; IV. Br 56.92%.
Ber. für C₇H₆O₂Br₂: C 29.81, H 2.14, OCH₃ 11, Br 56.7%.

Roher, durch die Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff gewonnener Dibromhydrochinonmonomethyläther wird mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 4—5 Stunden im

¹⁵ An der Bearbeitung des experimentellen Teiles dieser Abhandlung haben auch die Herren J. J. SUSZMANN und H. KARLIN sowie Frau FANNY RABINOWITSCH mitgewirkt.

Ölbade unter Rückflußkühlung gekocht. Nachher kühlt man den Kolbeninhalt ab, gießt in Wasser, filtriert das nach einigen Stunden erstarrte Produkt ab, trocknet scharf über Schwefelsäure im Vakuum und kristallisiert unter Zugabe von Tierkohle aus Ligroin um. Die Prismen schmelzen bei 86°.

4·673 mg Substanz lieferten 5·770 mg CO₂ und 1·08 mg H₂O.

Gef.: C 33·66, H 2·5%.

Ber. für C₉H₈O₃Br₂: C 33·3, H 2·5%.

Reduzierende Azetylierung des Tribromhydrochinonmonomethyläthers (III).

10 g roher Tribromhydrochinonmonomethyläther, dargestellt nach M. KOHN und S. GRÜN¹⁶, werden mit 40 g Essigsäureanhydrid und 2—3 cm³ Eisessig in einem Weithalskolben übergossen. Dann gibt man 10 g Zinkstaub dazu, verbindet mit einem Rückflußkühler, schüttelt gut um und erhitzt im Ölbade drei Viertel bis eine Stunde lang bei ruhigem Sieden. Nach beendeter Reaktion gießt man den Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter in Wasser und wäscht den Filtrerrückstand mit wenig Eisessig nach. Das ausgeschiedene Öl wird über Nacht fest. Man kristallisiert zuerst aus Alkohol, dann aus Ligroin um. Die Prismen schmelzen bei 89°.

I. 4·978 mg Substanz lieferten 6·100 mg CO₂ und 1·25 mg H₂O

II. 3·550 mg „ „ 1·763 mg Br.

Gef.: I. C 33·41, H 2·79; II. Br 49·62%.

Ber. für C₉H₈O₃Br₂: C 33·3, H 2·5, Br 49·4%.

Azetylderivat des Tribromhydrochinonmonomethyläthers.

Tribromhydrochinonmonomethyläther wird in einem Kolben mit der drei- bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und das Gemisch unter Rückfluß eine Stunde lang bei Siedetemperatur erhalten. Man gießt in Wasser, läßt das ölige Rohprodukt erstarren und saugt ab. Die aus Alkohol umkristallisierten Prismen schmelzen bei 91°.

¹⁶ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 665, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 665.

5·254 mg Substanz lieferten 5·155 mg CO₂ und 0·94 mg H₂O.

Gef.: C 26·76, H 1·9%.

Ber. für C₉H₇O₃Br₃: C 26·79, H 1·73%.

2,5-Dibromhydrochinonmonomethyläther (I).

25 g Tribromhydrochinonmonomethyläther (III) werden in einem Kolben mit der vierfachen Gewichtsmenge Eisessig übergossen und mit 25 g Zinkstaub versetzt. Man kocht unter Rückfluß eine Viertelstunde, gießt dann den Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter und läßt das Filtrat in Wasser einlaufen; die nach einiger Zeit sich ausscheidenden schönen weißen Nadeln saugt man ab, trocknet über Schwefelsäure im Vakuum und kristallisiert aus Ligroin um. Die prismatischen Nadeln haben einen Schmelzpunkt von 113°.

I. 4·600 mg Substanz lieferten 5·070 mg CO₂ und 0·93 mg H₂O.

II. 3·240 mg „ „ 1·824 mg Br

III. 0·2854 g „ „ nach ZEISEL 0·2436 g AgJ.

Gef.: I. C 30·06, H 2·24; II. Br 56·29; III. OCH₃ 11·27%.

Ber. für C₇H₆O₃Br₂: C 29·78, H 2·12, Br 56·74, OCH₃ 10·99%.

Der reine Dibromhydrochinonmonomethyläther (F. P. 113°) liefert ein in kaltem Wasser schwer lösliches Kalisalz, während das Natronsalz in Wasser leicht löslich ist. Daher haben wir mit Natronlauge und Dimethylsulfat methyliert. Nach kurzem Stehen saugt man das Methylierungsprodukt ab und kristallisiert es aus Eisessig um. F. P. 149°.

0·2508 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0·3995 g AgJ.

Gef.: OCH₃ 21·04%.

Ber. für C₈H₈O₃Br₂: OCH₃ 20·9%.

Nitrodibromhydrochinondimethyläther (IX).

Der Nitrodibromhydrochinonmonomethyläther, dargestellt nach M. KOHN und S. GRÜN¹⁷ (1 Mol), wird in einer Reibschale mit 1 Mol 20%iger Kalilauge gründlich verrieben. Das ausge-

¹⁷ A. a. O.

(I.) verschiedene Kalisalz wird abgesaugt und in Wasser unter Aufkochen gelöst. Man läßt dann erkalten und filtriert neuerdings. Zum Filtrat gibt man eine Lösung von Silbernitrat, bis keine Fällung mehr entsteht. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird der anfangs flockige Niederschlag dichter, man läßt erkalten, saugt ab und trocknet auf einem Tonteller. Das trockene pulverige Silbersalz wird in einer Reibschale mit Methylalkohol verrührt und mit Jodmethyl unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht, bis die Umsetzung unter Bildung von Jodsilber vollständig ist. Nachher destilliert man das überschüssige Jodmethyl und den Methylalkohol ab. Der trockene Kolbeninhalt wird mit siedendem Alkohol einige Male extrahiert; die alkoholische Lösung trennt man durch Filtrieren vom Jodsilber, fällt das Filtrat mit Wasser und saugt den Niederschlag ab. Um den nicht umgesetzten Nitrodibromhydrochinonmonomethyläther zu entfernen, extrahiert man mit einer 3%igen Kalilauge. Der auf diese Weise fast rein erhaltene Körper wird aus Alkohol umkristallisiert. Die lichtgelben prismatischen Nadeln schmelzen bei 159° .

- I. 4.909 mg Substanz lieferten 5.115 mg CO_2 und 0.87 mg H_2O
II. 4.128 mg „ „ 0.137 cm^3 N bei 21° und 764 mm.

Gef.: I. C 28.41, H 1.97; II. N 3.88%.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}_2\text{N}$: C 28.1, H 2.05, N 4.1%.

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf den Hydrochinondimethyläther.

Zu 1 Mol Hydrochinondimethyläther gibt man in einem trockenen Kolben 1 Mol gepulvertes Phosphorpentabromid, schüttelt gut um und läßt mit einem aufgesetzten Steigrohr auf einem siedenden Wasserbade so lange stehen, bis sich der Kolbeninhalt verflüssigt hat. Dann gießt man in kaltes Wasser, nimmt das ausgeschiedene Öl mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung einige Male mit Wasser nach, darauf mit Kalilauge und schließlich wieder mit Wasser. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückgebliebene Öl fraktioniert. Die bei $253\text{--}260^{\circ}$ erhaltene Fraktion läßt man längere Zeit bei Winterkälte stehen, wobei sich ein fester Körper ausscheidet, welcher aus Eisessig umkristallisiert wird. F. P. 147° . Seinem Schmelzpunkte nach ist der feste Körper zweifellos der 2,5-Dibromhydrochinondimethyläther,

während die flüssige Fraktion (253—260°) der Monobromhydrochinondimethyläther¹⁸ ist.

3,6-Di-*p*-kresoxychinon (XV).

Zu 20 g fein gepulvertem Bromanil (1 Mol), suspendiert in 50 cm³ Wasser, wird eine Kaliumkresolatlösung (2 Mol) (dargestellt aus 12.5 g Parakresol, 6 g Ätzkali und 25 cm³ Wasser) in kleinen Anteilen gefügt, wobei sich das Gemisch schwarz färbt. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird drei Viertelstunden auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Der braunrot gewordene Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgesaugt. Er wird gereinigt, indem man ihn in einer Reibschale mit Eisessig gut verreibt, neuerlich absaugt und mit wenig Eisessig nachwäscht. So bekommt man ein rotes pulveriges Produkt. Völlig analysenrein wurde das 2,5-Dibrom-3,6-diparakresoxychinon (XII) nicht dargestellt. Als geeignetes Lösungsmittel wurde nach vielen Versuchen Tetralin erkannt. Aber auch bei Verwendung dieses Lösungsmittels waren die Verluste beim Umkristallisieren groß. Der auf diese Weise gereinigte Körper zeigte einen Zersetzungspunkt von 230° und lieferte noch keine scharf stimmenden Analysenzahlen.

20 g des rohen, roten, pulverigen Bromanilsäure-2,5-diparakresyläthers (XII) werden mit der gleichen Menge Zinkstaub und der drei- bis vierfachen Menge Eisessig unter Rückflußkühlung zwei Stunden lang gekocht. Nachher gießt man durch ein Faltenfilter in ein Becherglas und verdünnt mit Wasser, wobei sich eine harzige Fällung ausscheidet. Man gießt das Wasser ab. Die Substanz wird wieder in Eisessig gelöst und zum Zwecke der vollständigen Dehalogenierung mit frischem Zinkstaub weitere fünf Stunden gekocht. Man filtriert in einen vollkommen trockenen Kolben, kühlt ein wenig ab, versetzt mit einigen Tropfen Wasser und oxydiert mit einer Lösung von Chromsäure in verdünnter Essigsäure, bis ein Überschuß an Chromsäure mit Silbernitratlösung nachgewiesen werden kann. Auf 20 g Dibromdiparakresoxychinon, die als Ausgangsmaterial verwendet wurden, nimmt man etwa 5 g Chromsäureanhydrid. Sodann wird in Wasser gegossen und die Fällung nach kurzem Stehen abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig und Trocknen im Vakuum lag der Schmelzpunkt bei 212°. Tafeln von rhombischem Umriß.

¹⁸ NOELTING und WERNER, Ber. D. ch. G. 23, S. 3250.

5.401 mg Substanz lieferten 14.830 mg CO₂ und 2.49 mg H₂O.

Gef.: C 74.88, H 5.16%.

Ber. für C₂₀H₁₆O₄: C 75.0, H 5.0%.

3,6-Di-*p*-kresoxyhydrochinon (XIV).

20 g des analysenreinen Di-*p*-kresoxychinons werden mit Eisessig und Zinkstaub bis zur vollständigen Entfärbung gekocht. Die Lösung wird durch ein Faltenfilter gegossen und nachher mit Wasser verdünnt. Der ausgeschiedene weiße kristallinische Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmelzen die weißen Nadeln bei 186°.

4.978 mg Substanz lieferten 13.540 mg CO₂ und 2.62 mg H₂O.

Gef.: C 74.18, H 5.8%.

Ber. für C₂₀H₁₈O₄: C 74.5, H 5.5%.

5 g 2,5-Di-*p*-kresoxyhydrochinon werden mit 30 g Essigsäureanhydrid und wenig Zinkstaub in einem Kolben mit Rückflußkühlung drei Viertelstunden im Ölbade zum Sieden erhitzt. Es werden 2.3 cm³ Eisessig und frischer Zinkstaub zum Zwecke der vollständigen Entfärbung zugegeben und eine weitere halbe Stunde im Ölbade gekocht. Nach beendeter Reaktion gießt man durch ein Faltenfilter in Wasser, wobei sich ein weißer Niederschlag ausscheidet, der abgesaugt wird. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man weiße, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 139°.

5.798 mg Substanz lieferten 15.030 mg CO₂ und 2.87 mg H₂O.

Gef.: C 70.69, H 5.49%.

Ber. für C₂₄H₂₂O₆: C 70.9, H 5.4%.

5 g 2,5-Di-*p*-kresoxyhydrochinon werden mit Benzoylchlorid und 15%iger Natronlauge übergossen und so lange in einer Stöpfelflasche geschüttelt, bis alles Benzoylchlorid verbraucht ist. Der ausgeschiedene feste Körper wird abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen. Der im Vakuum getrocknete Körper löst sich in heißem Benzol auf; beim Zusatz von wenig Alkohol scheiden sich weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 174° aus.

5.170 mg Substanz lieferten 14.565 mg CO₂ und 2.40 mg H₂O.

Gef.: C 76.83, H 5.19%.

Ber. für C₃₄H₂₆O₆: C 76.9, H 4.9%.

Dimethyläther des Di-*p*-kresoxyhydrochinons.

10 g Di-*p*-kresoxyhydrochinon werden mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge in einer Stöpselflasche übergossen und längere Zeit geschüttelt. Es scheidet sich ein fester Körper aus, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Der Äther wurde zuerst aus Alkohol, dann aus Eisessig umkristallisiert und schmilzt dann bei 120°.

5·179 mg Substanz lieferten 14·360 mg CO₂ und 3·11 mg H₂O.

Gef.: C 75·62, H 6·67%.

Ber. für C₂₂H₂₂O₄: C 75·4, H 6·28%.

Darstellung des Tribromtoluhydrochinondimethyläthers (XVII).

(Ausgehend vom Tetrabrom-*o*-kresol [XVIII].)

10 g des nach den Angaben von M. KOHN und F. RABINOWITSCH¹⁹ dargestellten Tetrabrom-*o*-kresols übergießt man in einem Kolben mit 50 cm³ rauchender Salpetersäure und erwärmt vorsichtig, bis die unter Aufkochen und Entwicklung brauner Dämpfe vor sich gehende Reaktion zu Ende ist. Man kühlt rasch ab und gießt in Eiswasser. Das ausgefallene rohe Tribromtoluchinon wird nach einigem Stehen fest. Die Substanz kristallisiert aus Eisessig in gelben Blättchen vom F. P. 233°.

5 g umkristallisiertes Tribromtoluchinon werden in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler in 25 cm³ Eisessig gelöst, dann 10 cm³ rauchende Bromwasserstoffsäure zugefügt, eine halbe Stunde gekocht und mit 20 cm³ starker, wässriger schwefeliger Säure zur Entfernung des Broms versetzt. Man kocht noch eine halbe Stunde, gießt in Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser gut nach. Das Reaktionsprodukt wird mit Dimethylsulfat und Kalilauge auf dem Wasserbade methyliert und aus Eisessig umkristallisiert. F. P. 163°.

I. 4·570 mg Substanz lieferten 4·570 mg CO₂ und 0·91 mg H₂O

II. 0·2167 g „ „ nach ZEISEL 0·2545 g AgJ.

¹⁹ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 365 u. 366, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 365 u. 366.

Gef.: I. C 27·27, H 2·22; II. OCH_3 15·52%.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_3$: C 27·76, H 2·31, OCH_3 15·96%.

Monobromtoluhydrochinondimethyläther

(3-Brom-2,5-dimethoxy-1-methylbenzol) (XXI).

Monobromtoluhydrochinondimethyläther stand von der Arbeit von M. KOHN und R. MARBERGER²⁰ als Rohprodukt noch zur Verfügung. Wir haben den rohen Körper destilliert. Siedepunkt 258—260° (unkorr.) bei einem Barometerstand von 759 mm.

In einer Porzellanschale übergießt man unter Rühren den Monobromtoluhydrochinondimethyläther mit überschüssigem Brom (3—4 Mol). Nach dem Entweichen des Bromwasserstoffes kristallisiert man den Tribromtoluhydrochinondimethyläther aus Eisessig um. Die dünnen Prismen schmelzen bei 161°.

4·867 mg Substanz lieferten 4·990 mg CO_2 und 1·04 mg H_2O .

Gef.: C 27·94, H 2·39%.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_3$: C 27·77, H 2·31%.

Dibromtoluhydrochinondimethyläther (XXIV).

(4,6-Dibrom-2,5-dimethoxy-1-methylbenzol.)

In einem trockenen Kolben werden 50 g Metakresol mit dem achtfachen Volumen Eisessig versetzt. Dazu läßt man aus einem Tropftrichter 70 cm^3 Brom, in 70 cm^3 Eisessig gelöst, fließen. Nach beendeter Reaktion gießt man den Kolbeninhalt in kaltes Wasser und saugt den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Um die Substanz wasserfrei zu erhalten, wird sie in einem Kolben zusammengeschmolzen und dann rasch bei der Wasserleitung abgekühlt. Nunmehr kann von dem festgewordenen rohen Tribrom-*m*-kresol das anhaftende Wasser abgegossen werden.

25 g des rohen Tribrommetakresols werden in 70%iger Essigsäure gelöst und zu der Lösung 8 g Chromsäureanhydrid hinzugefügt. Nun erhitzt man einige Zeit über freier Flamme, bis braune

²⁰ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 651 u. 658, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 651. u. 658.

Dämpfe entweichen und eine kleine in Wasser gegossene Probe grün gefärbt ist. Ist das der Fall, so gießt man in Wasser, saugt ab und kristallisiert aus Alkohol um. Man erhält das Dibromtoluchinon (XXIII) in Form gelber, blättriger Kristalle vom Schmelzpunkt 117—118°.

Man löst das Chinon in wenig Alkohol und fügt so lange konzentrierte wässrige schwefelige Säure hinzu, bis die Lösung beim Kochen unter Rückfluß nur noch ganz schwach gelb gefärbt ist. Dann gießt man durch ein Filter, läßt erkalten, bis sich das Dibromtoluhydrochinon in schönen weißen Nadeln ausgeschieden hat, saugt ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Aus dem Filtrat gewinnt man noch Substanz, indem man die wässrige Lösung stark mit Kochsalz sättigt und sodann ausäthert. Das rohe Hydrochinon wird in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%igem Kali übergossen und in der üblichen Weise durch Schütteln in der Kälte methyliert. Es scheidet sich ein weißer körniger Niederschlag aus. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser wird abgesaugt, zunächst mit 3%igem Kali, dann mit Wasser gewaschen, im Exsikkator getrocknet und schließlich destilliert. Siedepunkt 298—303° bei 748 mm. Der destillierte Dimethyläther bildet beim Umkristallisieren aus Alkohol kurze dicke Prismen vom Schmelzpunkte 73°.

I. 0·2136 g Substanz lieferten nach BAUBIGNY u. CHAVANNE 0·2611 g AgBr
II. 0·2745 g „ „ „ ZEISEL 0·4094 g AgJ.

Gef.: I. Br 52·02; II. OCH₃ 19·70%.

Ber. für C₉H₁₀O₂Br₂: Br 51·61, OCH₃ 20%.

Man übergießt den Dibromtoluhydrochinondimethyläther (XXIV) mit überschüssigem Brom und gibt eine Spur Eisenpulver dazu. Die Ränder der Schale werden erwärmt, damit keine Feuchtigkeit hinzukommt. Nachdem die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat, verjagt man das überschüssige Brom auf dem siedenden Wasserbade, verreibt den Rückstand mit Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser nach, extrahiert einige Male mit warmer 5%iger Lauge, saugt wiederum ab und kristallisiert aus wenig Alkohol um.

I. 4·902 mg Substanz lieferten 4·980 mg CO₂ und 1·03 mg H₂O

II. 3·566 mg „ „ 2·200 mg Br

III. 0·2435 g „ „ nach BAUBIGNY u. CHAVANNE 0·3504 g AgBr.

Gef.: I. C 27·70, H 2·35; II. Br 61·70; III. Br 61·23%.

Ber. für $C_9H_6O_2Br_3$: C 27·77, H 2·33, Br 61·66%.

Die Substanz stellt Prismen dar, die bei 159° schmelzen.

Auch diese Arbeit ist durch eine Subvention aus der van't-Hoff-Stiftung der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam ermöglicht worden, wofür wir unseren ehrerbietigsten Dank zum Ausdruck bringen.

Entbromungen durch Benzol und Aluminiumchlorid

Von

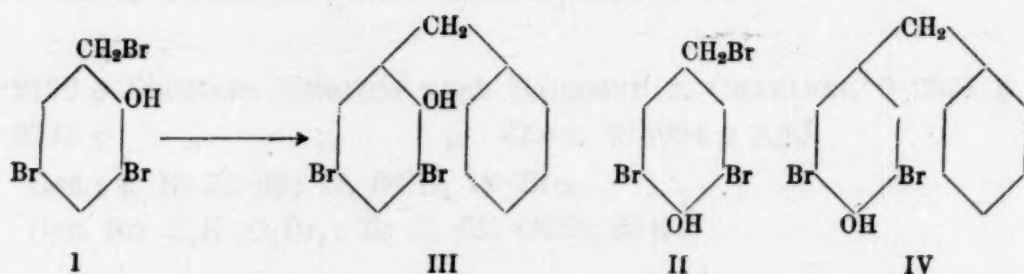
MORITZ KOHN

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1931)

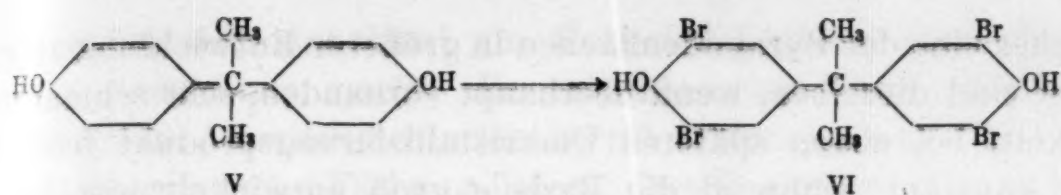
Durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) ist von M. KOHN und M. JAWETZ¹ vor acht Jahren Phenol neben Brombenzol erhalten worden. Später haben M. KOHN und J. WIESEN² das Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II) mit Benzol und AlCl_3 behandelt und auch dabei Phenol neben Brombenzol erhalten. In den genannten beiden Fällen wurde angenommen, daß die Benzylbromide mit Benzol und AlCl_3 , zunächst unter Bildung gebromter Oxydiphenylmethane (III und IV), reagieren und daß letztere unter gleichzeitiger Entbromung



aufgespalten werden. Daß wirklich gebromte Oxydiphenylmethane durch AlCl_3 und Benzol sich unter gleichzeitiger Entbromung aufspalten lassen, hat im hiesigen Laboratorium L. W. GUTTMANN beobachtet. Es wurde das aus Phenol und Azeton durch Kondensation hervorgehende *p*-Diphenoldimethylmethan ($\beta\beta$ -Bis-[4-oxyphenyl-]propan) (V) in das Tetrabromderivat (VI) übergeführt und letzteres mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol behandelt.

¹ Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 192 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 192 u. f.

² Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 257, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 257.



Dabei entsteht reines Phenol neben Brombenzol.

Das *p*-Diphenoldimethylmethan wurde nach der von ZINCKE³ verbesserten Methode von Dianin⁴ dargestellt. F. P. 152—153° in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Forscher. Über die Kristallform der Substanz teilt Herr Dr. HLAWATSCH folgendes mit:

Die Substanz bildet kurze Prismen; aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, erhält man größere, dicke Säulen mit stark gestreiften Längsflächen und meist nur einer schiefen Endfläche. Durch die starke Streifung (Kombinationsstreifung durch vikariierende Prismenflächen) sowie durch das häufige Auftreten von Vizinalflächen ist die Genauigkeit der Messung stark beeinträchtigt. Die optischen Beobachtungen führten zu der Annahme des monoklinen Systems (prismatische Klasse), die Achsen-ebene ist die Symmetrieebene, γ bildet auf 010 mit der *c*-Achse $10\frac{1}{2}^\circ$, im spitzen Winkel β . Die Endfläche zeigte symmetrische Auslöschung, außerhalb des Gesichtsfeldes liegt eine sehr spitze Bissextrik γ .

Die Kristalle sind sehr vollkommen spaltbar nach 010, deutlich aber mit unebenen Flächen nach 110.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate aus den Messungen an zehn Kristallen zusammengestellt, drei weitere Kristalle einer späteren Auskristallisierung wurden noch zur Identifizierung von einzelnen Flächen gemessen, wegen der ungenauen Messungen jedoch nicht in das berechnete Mittel einbezogen. Die Figur zeigt einen der gemessenen Kristalle (Nr. 8 des Journals),

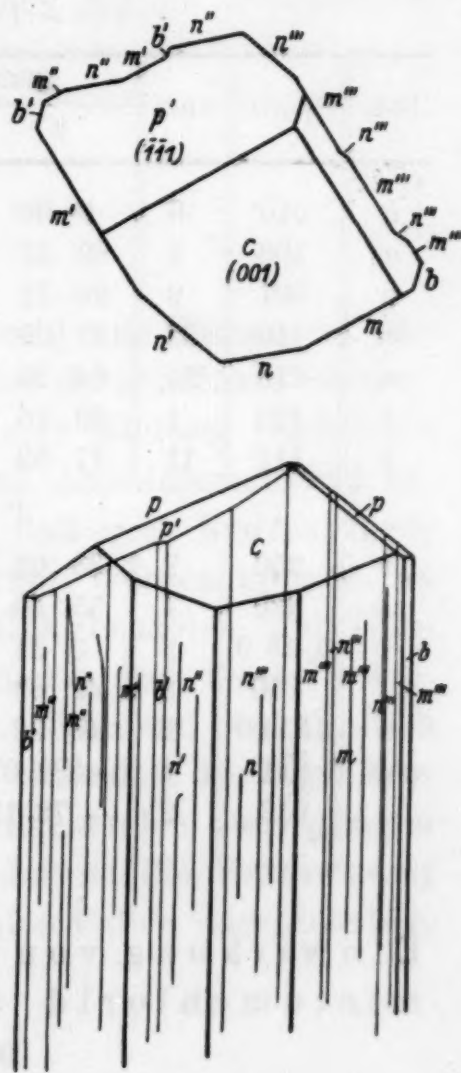


Fig. 1.

³ Annalen 343, 75.

⁴ Ber. D. ch. G. 25, Referate, S. 334.

welcher eine der Pyramidenflächen in größerer Entwicklung zeigte, meist sind dieselben, wenn überhaupt vorhanden, sehr schmal entwickelt, bei einem späteren Umkristallisierungsprodukt fehlt sie fast konstant, während die Basis e groß entwickelt war, es ist dies ein Grund, diese als Basis zu wählen, die anderen Endflächen als negative Pyramiden, obschon der Winkel β dabei größer ausfällt, als wenn man letztere als Klinodoma auffassen würde. Die Endflächen zeigten nie einen Hinweis auf Zwillingsbildung, ebenso wie die optischen Eigenschaften, eine solche wäre hingegen nach den Verhältnissen der Prismenzone nach 110 zu erwarten gewesen. Darum wurden die Abweichungen in der letzteren Zone auf Vizinalflächen zurückgeführt, eine Konstanz derselben war nicht nachzuweisen.

$$a:b:c = 1.02731 : 1 : 0.59589, \beta = 114^\circ 01'.$$

Bst.	Symb.	Anz.	gemessen		berechnet		Kant.-W.
			φ	ρ	φ	ρ	
b	010	6	0° 06'	90° —'	0° —'	90° —'	
a	100	1	89 33	90 —	90 —	90 —	$c:m$ 72° 44'
c	001	9	90 12	24 01	90 —	24 01	$c:n$ 68 22.7
m	110	32	47 09	89 59.	46 49.	90 —	$p:m$ 62 25.
n	210	24	64 20	90 —	64 52.	90 —	$p:n$ 68 53.
l	120	1	29 16	90 —	28 03	90 —	$c:p$ 44 50.
p	$\bar{1}11$	11	17 53	31 58	17 38.	32 01	$b:p$ 59 39.1

Unsichere Flächen:

l'	350	2	33 03	90 —	32 36	90 —	
k	320	4	55 40	90 —	57 58	Beste Messung : 57° 56'	
—	1 18 0	2	3 31	90 —	3 23	90 —	
	780	2	42 09	90 —	43 01	90 —	
	15140	2	48 32	90 —	48 47	90 —	
	$\bar{2}11$	1	—122 07	46 45	—125 51	45 29.	
	$\bar{6}13$	2	— 78 12	39 46	— 76 27.	40 18	

Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tetrabrom- p -diphenoldimethylmethan.

40 g Tetrabrom- p -diphenoldimethylmethan⁵ werden mit 120 g Benzol und 70 g wasserfreiem pulverigem Aluminiumchlorid 3—4 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Gemisch reagiert unter Chlorwasserstoffentwick-

⁵ Dargestellt nach den Angaben von ZINCKE, Annalen 343, 86.

lung, wobei sich manchmal am Hals des Kolbens eine Violett-färbung bemerkbar macht, die scheinbar vom Eisengehalte des angewandten Aluminiumchlorids herrührt, welcher mit Phenolen die charakteristische Färbung liefert. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten allmählich in Wasser eingetragen, welches vorher mit Salzsäure angesäuert wurde. Die Zersetzung erfolgt unter heftiger Wärmeentwicklung, während sich am Boden des Gefäßes ein schweres Öl ansammelt. Hierauf wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die gesammelten ätherischen Auszüge mit Kalilauge versetzt, welche den sauren Anteil aufnimmt, während der neutrale im Äther bleibt. Die alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand destilliert. Von 179—184° ist fast alles als reines in der Vorlage erstarrendes Phenol aufgefangen worden. Der neutrale Anteil enthält das gebildete Brombenzol.

Die Entbromung mit Aluminiumchlorid und Benzol ist bisher nur bei gebromten einwertigen Phenolen durchgeführt worden. Es wird jedoch auch Tribromresorzin unter Bildung reichlicher Mengen von Brombenzol durch Benzol und Aluminiumchlorid angegriffen. Ferner hat S. FINK beobachtet, daß auch hydroxylfreie Substanzen auf dem gleichen Wege entbromt werden können. Es wurden aus höher gebromten Benzolen, Chlorbenzolen und Toluolen durch Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol reichliche Mengen von Brombenzol gebildet. Während bekanntlich Brom in Gegenwart von Aluminium eine besonders kräftige Bromierung ermöglicht, ist gemäß den vorangehenden Darlegungen auch die Umkehrung dieser Reaktion, das ist die Entbromung durch Aluminiumchlorid und Benzol, in vielen Fällen durchführbar.